STEFAN JENTYS

O ISTOCIE CHEMICZNEJ I BUDOWIE SKROBI

Osobne odbicie z T. III. „Roczników nauk rolniczych“.

W KRAKOWIE
W DRUKARNI UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
POD ZARZĄDEM J. FILIPOWSKIEGO.
1907.

O istocie chemicznej i budowie skrobi

napisał

Stefan Jentys.

W badaniach wykonanych w r. 1892 w pracowni chemii rolniczej w Dublanach, a ogłoszonych w pracy p. t. „O przeszkodach utrudniających wykrycie diastazy w liściach i łodygach“ [1]) miałem sposobność obserwować bardzo ciekawe wzajemne zachowanie się w obec siebie skrobi, enzymy diastatycznej oraz garbników. Dostrzegane podczas tych badań zjawiska nasunęły mi na myśl przypuszczenia tak dalece odbiegające od uznawanych powszechnie za pewnik, zasadniczych poglądów w dziedzinie fizyologii roślinnej, zwierzęcej, oraz chemii organicznej, że postanowiłem wstrzymać się z publikacyą spostrzeżeń bardzo daleko już posuniętych, dopóki sprawy tak dokładnie nie zbadam, że wątpliwość co do trafności moich poglądów będzie wykluczona. Obawiałem się bowiem, że zdanie, jakie sobie już wówczas wyrobiłem o powstawaniu materyi plastycznych, oparte na zjawiskach obserwowanych z początku prawie wyłącznie pod mikroskopem, niezwykle ciekawych, ale zarazem dosyć nieuchwytnych, trudnych do opisania, a przytem często nasuwających przypuszczenie przypadkowości, będą przyjęte z niedowierzaniem. W obec tego ograniczyłem się tylko do zamieszczenia w wymienionej wyżej pracy w kilku wierszach dowodu, że zacząłem już wtedy badać kwestyę mającą poważniejsze znaczenie dla wiedzy przyrodniczej, na podstawie poglądów odmiennych od przypuszczeń, uważanych powszechnie w fizyologii roślin i zwierząt za fakty dostatecznie stwierdzone. Ustęp ten miał następujące dosłowne brzmienie [2]):

---

[1]) Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności w Krakowie. Tom XXIV r. 1893.

[2]) l. c. str. 22.

„Oddawna znane jest powstawanie ze skrobi nierozpuszczalnych związków w obecności kwasu garbnikowego. Payen i Persoz zauważyli jeszcze w r. 1834, że tanina, strącająca w roztworach skrobię, tworzy osad rozpuszczalny podczas ogrzewania. Reakcya ta służy w analitycznych badaniach do oddzielenia i wyróżnienia skrobi od dekstryn, których tanina nie strąca. Dziwić się jednak trzeba, że tego spostrzeżenia nie wyzyskano należycie w dotychczasowych poszukiwaniach nad chemią skrobi“.

„Własne spostrzeżenia przekonały mię, że istotnie liczne połączenia mające charakter związków garbnikowych posiadają własność przeprowadzania w stan nierozpuszczalny w zimnej wodzie substancyi organicznej, barwiącej się charakterystycznie niebiesko w zetknięciu się z jodem. Nie używam tu z umysłu nazwy skrobia, gdyż w tej chwili nie mam jeszcze pewności, czy działanie związków garbnikowych w tej reakcyi rozciąga się na całą masę gałeczek skrobi, czy też tylko na pewne jej części składowe“.

W powyższych słowach wyraziłem na razie wątpliwość, czy skrobia jest czystym, jednorodnym związkiem chemicznym, nie wyjaśniając dokładniej, jakie spostrzeżenia doprowadziły mię do powątpiewania. Miałem jednak nadzieję, że w dalszych badaniach zdołam zebrać wystarczające dowody. Praca nad tą kwestyą, doznała jednak, z powodu mego przeniesienia się do Krakowa, niespodziewanego opóźnienia, jakkolwiek kierunek dalszych poszukiwań miałem wytknięty. Okoliczności niesprzyjające odrywały mię od pracy ściśle naukowej, wskutek czego przez szereg lat z konieczności musiałem ograniczyć się do umysłowego opracowania tematu, sprawdzania, czy wszystkie spostrzeżenia, tak dawniejsze, jak i nowe, nie stoją w sprzeczności z mojemi odrębnemi zapatrywaniami oraz do wyboru dróg, które mogłyby jak najszybciej doprowadzić mię do celu. Wyznać przytem muszę, iż z początku rozwiązanie kwestyi wydawało mi się daleko trudniejszem i wymagającem długich jeszcze badań. I to było powodem, że rozpoczęcie na nowo badań przerwanych odkładałem z miesiąca na miesiąc w obawie, że inne zajęcia i obowiązki nie pozwolą mi pracować przez dłuższy okres czasu nieprzerwanie, z takim spokojem umysłu, wytężeniem i skupieniem, jak tego wymagała ważność badanych kwestyi.

Do wyjaśnienia przyczyny przerwania pracy czuję się obowiązany, bo sam już przed kilkunastu laty nie wątpiłem, że skrobia nie jest jednorodnym związkiem chemicznym. Rozkład mikrochemiczny na części składowe był już w roku 1892 po największej części dokonany, brakowało mi tylko metody wydzielania z gałeczek skrobi związków w niej się znajdujących, w takiej ilości i z taką łatwością, aby trafność moich zapatrywań mogła być stwierdzona prostymi środkami w każdej pracowni. Brakowało mi

wówczas także syntezy gałeczek skrobiowych, to jest sposobu odtwarzania skrobi w tej formie. w jakiej ją spotykamy w komórkach roślinnych. Obecnie, gdy nadspodziewanie szybko powiodło mi się osięgnąć cel zamierzony, uważam za wskazane ogłosić pierwsze rezultaty pracy, zastrzegając sobie prawo do dalszych badań na tem polu [1]).

Ponieważ ostateczne wyniki moich spostrzeżeń prowadzą do dosyć daleko idących zmian w poglądach na istotę skrobi, na chemiczne jej powstawanie i dalsze przemiany, byłoby, jak sądzę, zbytecznym balastem zestawienie w tej pracy w cytatach dawnych, choćby tylko najważniejszych zapatrywań różnych autorów. W chwili, gdy powziąłem pewne podejrzenia co do słuszności tych zapatrywań, wiadomości moje o skrobi, ponieważ nie była ona specyalnym przedmiotem moich badań, nie przekraczały o wiele wiadomości podawanych w obszerniejszych podręcznikach chemii organicznej, fizyologii roślin i towaroznawstwa. Zająwszy się więc szczegółowem zbadaniem tego organicznego produktu, obserwowałem wiele faktów, jak się potem później przekonywałem, poznanych już poprzednio i opisanych przez innych autorów i bynajmniej nie zapoznaję zasługi i prawa pierwszeństwa dawnych obserwacyi, choć się na nie nie powołuję. Zaznaczyć tu muszę tylko w ogóle, że na ogół biorąc, stwierdziłem we własnych poszukiwaniach trafność wszystkich ważniejszych dawnych spostrzeżeń, tylko interpretacyę ich musiałem uznać za błędną.

Zachowanie się skrobi w tkankach ziemniaka.

Obserwacye nad zachowaniem się rozcieńczonego kleiku skrobiowego w obec dodatku taniny i wielu innych związków garbnikowych doprowadziły mię do przekonania, że gałeczki skrobi nagromadzone wewnątrz komórek, jako materyał rezerwowy, gdyby nawet składały się z jednorodnej masy węglowodanu, zwanego skrobią, musiałyby po rozerwaniu tkanek pokryć się na obwodzie osadzonemi cząsteczkami garbników i wskutek tego zmienić skład chemiczny i budowę warstwy zewnętrznej. Te same garbniki soku komórkowego powinnyby, jak mi się wydawało, garbować skrobię podczas gotowania ziemniaków i w ten sposób przeszkadzać wytworzeniu się z gałeczek skrobiowych takiego samego kleiku, jaki otrzymujemy po zagotowaniu mączki kartoflanej w wodzie zwykłej. Fakt. że ziemniaki po ugotowaniu są mniej lub więcej sypkie

[1]) Pracę tę przedstawiłem na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności i ogłosiłem w języku francuskim p. t. „Sur la nature chimique et la structure de l'amidon“ w biuletynie Akademii za miesiąc marzec b. r.

i dzięki temu mogą służyć na pożywienie, gdy kleiku skrobiowego nie możnaby spożywać, wskazywał z góry wiarogodność powziętego przypuszczenia.

Chcąc stwierdzić, o ile to przypuszczenie jest zgodne z prawdą, rozgotowywałem skrobię ziemniaczaną w roztworach taniny o różnej koncentracyi i badałem pod mikroskopem zmiany w gałeczkach skrobi wywołane przez gotowanie w tych warunkach. W próbach tych, jeszcze w r. 1892 wykonanych, okazało się, że skrobia ziemniaczana rozgotowana z bardzo małą ilością słabego rozczynu taniny tworzy kleistą ciecz, z której po ostudzeniu osadza się kłaczkowata masa, złożona, jak się o tem przekonałem w badaniach mikroskopowych, z ziarn wprawdzie silnie zdezorganizowanych, ale o wyraźnych konturach. Zupełnie podobnie wyglądają gałeczki skrobi napęczniałe w mocnym roztworze chlorku wapniowego. Barwienie jodem było trudne, trzeba było dodać znaczniejszą ilość alkoholowego roztworu jodu, aby uzyskać barwę czerwonawo-fioletową w większej ilości zdezorganizowanych gałeczek. Niebiesko barwiły się jodem jeszcze niewielkie grupki ziarnistej masy, prawdopodobnie z powodu, że zbyt mała ilość taniny nie wystarczyła do zgarbowania całej ilości rozgotowanej skrobi. Kłaczki powstałe ze skrobi ogrzanej w taninie łatwo osiadały, były tylko słabo lepkie i nie skupiały się. W innej próbie wsypano do 2$^0/_0$ rozczynu taniny niewielką ilość skrobi, rozmącono i zagotowano. Przy tej obfitszej ilości garbnika powstała kleista masa, tworząca po ostygnięciu ciasto, które przylegało silnie do dna miseczki. Próby te przekonały mię zatem, że gałeczki skrobi gotowane w taninie, zależnie od ilości garbnika, mogą tworzyć bądź masę stosunkowo sypką, bądź też kleistą. Że pierwszy przypadek zachodzi pod wpływem soku komórkowego podczas gotowania ziemniaków, po tych próbach, nie mogłem już wątpić. Badanie zaś pod mikroskopem miąższu rozgotowanych ziemniaków, tak co do wyglądu, jak i co do zachowania w obec jodu, mianowicie zmiana w tonie barwy, mogło mię tylko utwierdzić w tem przekonaniu.

Gdy wpływ garbników soku komórkowego, zapobiegający przemianie gałeczek skrobi podczas gotowania na kleik, udało się stanowczo stwierdzić, nasunęło się na myśl samo przez się przypuszczenie, że mniejsza lub większa przydatność ziemniaków do jedzenia musi zależeć przedewszystkiem od ilości garbników w bulwach ziemniaczanych. Rezultaty badań podjętych w tym kierunku zamierzam wkrótce ogłosić w oddzielnej pracy. Tu w krótkości wystarczy zaznaczyć, że przypuszczenie okazało się zupełnie trafnem. Z jednej strony przekonałem się o istnieniu ścisłego związku między obfitością garbników, a sposobem rozgotowywania się bulw ziemniaczanych, z drugiej zaś strony stwierdziłem, że przez wprowadzenie do miąższu bulw roztworu błękitu metylenowego, który

strąca związki garbnikowe, albo też przez wzbogacenie bulw w garbniki, doprowadzone do ich miąższu w roztworze taniny można dowolnie zmieniać szybkość rozgotowywania się i stopień sypkości ziemniaków. W razie silnego strącenia garbników błękitem metylenowym, kostki wykrawane z bulwy ziemniaczanej przechodziły po ugotowaniu w przeźroczystą masę, o wyglądzie galaretowatym, przypominającą zastygły, gęsty, odstały klajster, podczas gdy ziemniaki naturalne były po ugotowaniu dosyć mączyste. W pierwszych znajdowałem przytem pod mikroskopem gałeczki o wiele silniej zdezorganizowane niż w ostatnich.

Gdy garbniki soku komórkowego już podczas gotowania pod zwykłem ciśnieniem osiadają na substancyi skrobiowej, nie mogę wątpić, że podobny proces garbowania skrobi zachodzi podczas praktykowanego w gorzelniach parzenia ziemniaków pod zwiększonem ciśnieniem. Ponieważ zaś, jak to wykazałem w pracy nad przeszkodami utrudniającemi wykrycie diastazy w liściach i łodygach, skrobia garbowana ulega trudno scukrzeniu, mogę wnosić, że przyczyną różnych wydatków alkoholu, jakie się otrzymuje w gorzelniach z tej samej ilości skrobi, wrazie przeróbki rozmaitych odmian ziemniaków, są różne ilości znajdujących się w bulwach związków garbnikowych.

Na podstawie zebranych dotąd obserwacyi nad skrobią ziemniaczaną wolno mi także z wielkiem prawdopodobieństwem wnosić, że mniejsza lub większa przydatność mąki zbóż do celów piekarskich pozostaje również w ścisłym związku z ilością i jakością garbników.

Istota i budowa gałeczek skrobi.

Podczas gdy u chemików, jak się zdaje, przeważa przekonanie, że gałeczki skrobi składają się z jednolitego związku chemicznego, dla którego próbowano nawet ustanawiać racyonalne wzory, botanicy znający lepiej gałeczki skrobi z badań mikroskopowych od dawnych lat zwracali uwagę na to, że w skrobi znajdują się conajmniej dwie substancye, jedna rozpuszczalna w wodzie, druga zaś nietylko nierozpuszczalna, lecz silniej także opierająca się działaniu takich enzym, jak diastazy, czy pokrewnej lub identycznej ptyaliny. Różnorodność materyi znajdujących się w gałeczce skrobiowej zauważył już Mohl w r. 1859 i nazwał część nierozpuszczalną w ślinie farinozą. Tak samo zapatrywał się na budowę gałeczek skrobi C. Naegeli [1]), który nadał substancyi wewnętrznej, rozpuszczalnej nazwę granulozy, zaś warstwę zewnętrzną,

[1]) C. Naegeli. Ueber die chemische Zusammensetzung der Stärkekörner und Zellmembranen. Bot. Mit. T. I. r. 387.

powierzchowną, zwykle bardzo cienką uważał za cellulozę. Jak się Naegeli wyraża w jednej ze swych prac, „substancyę gałeczek skrobi (a także i błon komórkowych) stanowi ścisła mieszanina dwóch izomerycznych związków; gdy jednak można jednę z nich wyciągnąć i przez to drugą wydzielić, to dotychczas okazało się niemożliwem otrzymanie pierwszego z tych związków przez oddzielenie drugiego, tak, że można porównywać zawsze tylko mieszaninę obu związków z jednym z nich".

Jakkolwiek jednak różnorodność substancyi tworzących gałeczkę skrobi wydawała się tak Naegelemu, jak i wielu późniejszym autorom niewątpliwą, wszyscy dopatrywali się pod względem składu chemicznego u tych różnych substancyi bliskiego pokrewieństwa, uważając je za węglowodany o jednakowym składzie elementarnym. Co do mnie, gdy poznałem wzajemne zachowanie się rozgotowanej skrobi w obec garbników, byłem pewny, że przynajmniej w gałeczkach nagromadzonych w treści komórek, a tem więcej w mączce skrobiowej wydzielonej z tkanek roślinnych, muszą garbniki brać udział w przetworzeniu warstwy zewnętrznej i w nadaniu jej odmiennych własności. O trafności zaś tego przypuszczenia przekonały mię następujące obserwacye nad zachowaniem się gałeczek skrobi pod wpływem różnych czynników, a w szczególności nad ich barwieniem się wbec jodu:

1. Barwienie gałeczek skrobiowych jodem. W każdym podręczniku botaniki lub chemii spotykamy się ze zdaniem, że gałeczki skrobi barwią się jodem w obecności wody na niebiesko. Tymczasem, pominąwszy już znany z licznych obserwacyi Naegelego, Grisa, Treuba, Russowa, Artura Meyera, Daferta fakt, że u niektórych roślin np. u glistnika, klonu jaworowego, storczyków, ryżu i sorga kleistego przybierają gałeczki skrobi pod wpływem jodu barwę wyraźnie czerwoną lub brunatną, nie popełnię chyba pomyłki, twierdząc, że niebieskich gałeczek skrobi nikt pod mikroskopem nie widział, jak tylko wtedy, gdy jod zaczyna dopiero wnikać w ich substancyę. Wówczas barwa przypomina czysto niebieski roztwór, jaki się otrzymuje po dodaniu do rozgotowanego kleiku skrobiowego umiarkowanej ilości jodu. Skoro jednak dostanie się do gałeczek napęczniałych lekko w wodzie nieco większa ilość jodu, barwa gałeczek przybiera wnet inny odcień, staje się stalowo-niebieską, potem coraz wyraźniej i ciemniej fioletową, a wreszcie barwa fioletowa przechodzi w nieprzepuszczającą światła czarną. Zwykle te zmiany w barwie tłumaczy się różnicą w ilości wciągniętego przez gałeczkę jodu. Mnie jednak wydało się przedewszystkiem nieprawdopodobnem, aby pod wpływem jodu nagromadzonego w gałeczce tak drobnych rozmiarów mogła czysta niebieska barwa obserwowana pod mikroskopem przejść w zupełnie nieprzeźroczystą, czarną i starałem się przekonać, czy wszystkie obserwo-

wane zwykle zmiany podczas barwienia gałeczek skrobi jodem nie dałyby się wyjaśnić tem, że ich masa wewnętrzna barwi się jodem czysto niebiesko, zaś warstwa powierzchowna mniej lub więcej wyraźnie czerwono. W tym celu przygotowałem roztwór wodny skrobi zabarwiony jodem na niebiesko oraz roztwór t. z. amylodekstryny zabarwiony jodem na wiśniowo. Pierwszy roztwór nalałem do probówki węższej i wstawiłem ją do probówki szerszej, wypełnionej w części roczynem zabarwionym jodem wiśniowo. Próba ta przekonała, że zmieniając koncentracyę czerwonego płynu, można w świetle przechodzącem obserwować wszystkie te zmiany barw, jakie można zauważyć w barwiących się pod wpływem jodu nienaruszonych gałeczkach skrobi, zależnie od tego, czy mniejsza, czy też większa część niebieskich promieni światła białego zostaje pochłoniętą w czerwonym płynie zewnętrznym. Gdy zaś płyn zewnętrzny będzie tak mocno czerwony, że promieni niebieskich zupełnie nie przepuszcza, roztwory wlane do probówek wydają się zupełnie czarnymi. Stwierdziwszy to, starałem się znaleść dowód, że masa wewnętrzna gałeczek skrobi nierozgotowanych barwi się jodem czysto niebiesko. W tym celu dodawałem do umieszczonych na płytce porcelanowej małych ilości mączki kartoflanej, niezmienionej i roztartej w moździerzyku agatowym na sucho, po uprzedniem zwilżeniu wodą, roczynu jodowego. Skrobia nieroztarta miała barwę ciemno fioletową, podczas gdy roztarta zabarwia się czysto niebiesko. Jak się można było tego z góry spodziewać, badanie pod mikroskopem przekonało, że z zabarwionych jodem roztartych gałeczek skrobi wysuwała się, przez potworzone podczas rozcierania rysy, na zewnątrz masa ziarnista o czysto niebieskiej barwie. Czystość zatem niebieskiego zabarwienia niezawodnie pochodziła stąd, że ta wewnętrzna masa została usunięta z pod wpływu zewnętrznych warstw gałeczki, odmiennie barwiących się jodem.

Zjawisko to znane już z dawniejszych spostrzeżeń, próbował Artur Meyer objaśnić tem, że podczas rozcierania tworzy się z nierozpuszczalnej skrobi, wskutek podwyższonej przez tarcie temperatury, kleik. Objaśnienie to nie wydaje mi się jednak trafnem, bo kleik powstaje podczas gotowania, wskutek przyciągnięcia przez gałeczki znacznej ilości wody i napęcznienia. Podwyższenie zaś temperatury zachodzące podczas rozcierania, choćby najsilniejszego, suchych gałeczek nie może doprowadzić do powstania kleiku. Zresztą, gdyby objaśnienie podane przez Meyera było zgodne z prawdą, to umiarkowane ogrzanie mączki skrobiowej powinnoby wywrzeć ten sam skutek co rozcieranie. Tymczasem tak nie bywa, a gdyby się zdarzyło to obserwować, to niezawodnie wskutek popękania gałeczek na powierzchni, gdy podwyższenie temperatury przekroczyło pewną granicę.

Mając uzasadnione licznemi obserwacyami podejrzenie, że

odmienne zachowanie się w obec jodu warstwy obwodowej gałeczek skrobi jest następstwem osadzania się na powierzchni garbników, próbowałem, czy przez usunięcie garbników z soku komórkowego, podczas wydzielania skrobi z tkanek, nie uda się otrzymać gałeczek przyjmujących wobec jodu czyściejszą niebieską barwę. W tym celu część jednych i tych samych bulw ziemniaczanych rozcierałem na blaszanej tarce pod wodą, część zaś w roztworze błękitu metylenowego. Skrobia z nagromadzonej miazgi w tym roztworze dawała się o wiele łatwiej wypłukać, lepiej się odstawała, dawała osad bardziej sypki, nie zlepiający się tak mocno, jak skrobia z miazgi roztartej w wodzie. Barwę miała ta skrobia niebieską, wskutek osadzenia się na powierzchni gałeczek barwika, a traktowana jodem, po usunięciu zabarwienia pochodzącego od błękitu metylenowego, barwiła się niebiesko, podczas gdy gałeczki pochodzące z miazgi roztartej w wodzie miały barwę fioletową. Po dodaniu większej ilości jodu, barwa tych ostatnich, przeszła w czarną, podczas gdy u gałeczek wydzielonych przy pomocy błękitu metylenowego dało się zauważyć przyciemnienie barwy, ale do zczernienia nie doszło.

2. T w o r z e n i e s i ę i b a r w i e n i e k l e i k u s k r o b i o w e g o. Jak wiadomo, gałeczki skrobi są w zimnej wodzie nierozpuszczalne, gdy się je jednak rozetrze, pewna część substancyi przechodzi do roztworu; o tem świadczy barwienie się przesączu z jodem na niebiesko. Tą drogą można jednak otrzymać tylko bardzo rozcieńczone roztwory. Natomiast przez rozgotowanie skrobi w wodzie można otrzymać roztwory o wiele silniejsze, dające się sączyć przez bibułę, z których skrobia po oziębieniu się nie wydziela. Dowodzi to, że znaczna część substancyi rozpuszcza się w wodzie, a skoro z gałeczek roztartych tylko niewiele przechodzi do roztworu, to widocznie w tych warunkach coś przeszkadza rozpuszczeniu się skrobi, a praktykowane sposoby otrzymania t. z. skrobi rozpuszczalnej widocznie polegają na usunięciu tej przeszkody. Co się zaś tyczy wpływu gotowania ułatwiającego przejście do rozczynu substancyi rozpuszczalnej gałeczek, czyli t. z. granulozy Naegelego, to trudno sobie ten wpływ inaczej objaśnić, jak tem, że warstwy zewnętrzne, nierozpuszczalne w zimnej wodzie rozpuszczają się, lub przynajmniej rozmiękkają w wodzie dostatecznie ogrzanej. Wówczas woda wnika do środka gałeczek i dezorganizuje je, doprowadzając do powstania znanego kleiku. Że gałeczki c a ł e, nawet w wodzie gorącej, nie ulegają rozpuszczeniu, dowodzi tego fakt, że z najmniejszej ilości gałeczek skrobiowych, jak najdłużej gotowanych w wodzie, nie otrzymuje się zupełnie przeźroczystego płynu, lecz ciecz, w której pływają białe kłaczki, osadzające się na dnie. Badane pod mikroskopem wyglądają te kłaczki jak pofałdowane, rozciągnięte worki, pozbawione zawartej w nich poprzednio treści. Po

dodaniu jodu odmienna natura tych worków jeszcze wyraźniej występuje. W obec większej ilości wody mają one barwę wyraźnie fioletową, wyróżniającą się na czysto niebieskiem tle otaczającej cieczy. Gdy zaś tak przygotowany preparat podsycha, worki przybierają coraz to wyraźniejszą, czerwoną barwę, aż wreszcie stają się zupełnie czerwonymi, podczas gdy znajdująca się pomiędzy nimi rozpuszczona substancya zachowuje barwę niebieską. Zdarza się jednak widzieć i po podeschnięciu preparatu bardzo delikatne nierozpuszczone błonki o barwie czysto niebieskiej, prawdopodobnie z powodu pobrania mniejszej ilości jodu. Gdy jod dodaje się do preparatu obserwowanego pod mikroskopem z jednego boku szkiełka nakrywkowego, takie niebiesko zabarwione błonki widzi się po stronie przeciwległej preparatu, gdzie ilość jodu jest niezawodnie mniejsza. Tu widocznie barwią się jodem tylko resztki substancyi przyjmującej w obec jodu niebieską barwę, a na zabarwienie materyi barwiącej się odmiennie jodu nie wystarcza.

3. Temperatura tworzenia się kleiku. Podczas ogrzewania skrobi z wodą powstaje kleik. Zależnie jednak od tego, z jakiej rośliny pochodzi skrobia, temperatura, w jakiej rozpoczyna się pęcznienie gałeczki, jak również temperatura zupełnego rozpadnięcia się ich na kleik, bywa bardzo różna. Tak np. skrobia z żyta tworzy z wodą kleik w temperaturze 50—55°C, z ryżu w 58·7—61·3°C, z pszenicy 62·5—68·7°C, z ziemniaka 58·7—62·5°C, z hreczki 68·7—71·2°C, zaś z żołędzi dębowych dopiero w 77·5—87·5°. Fakt ten trudno wyjaśnić, przyjmując za pewnik, że skrobia jest ciałem chemicznem jednolitem. Trzeba się wówczas uciekać do hypotezy różnego stanu skupienia, która nie da się poprzeć żadnym dowodem nie podlegającym wątpliwości. Natomiast przyjąwszy udział garbników w tworzeniu się warstwy zewnętrznej, możemy różność temperatury potrzebnej na wywołanie pęcznienia w gałeczkach skrobiowych łatwo usprawiedliwić różną ilością, a może i jakością osadzających się na powierzchni garbników. Wysoka temperatura potrzebna do rozgotowania skrobi w żołędzi dębowej zdaje się również wskazywać na wiarogodność tego przypuszczenia. A dodać tu jeszcze należy, że w parze z różną wysokością temperatury potrzebnej do wywołania zjawiska pęcznienia idą również różne własności kleików (klajstrów) otrzymywanych ze skrobi pochodzących z rozmaitych roślin. Jak wiadomo, kleiki te różnią się przedewszystkiem co do siły usztywniania, jak również co do trwałości i zapachu.

4. Działanie środków pobudzających pęcznienie gałeczek. Gałeczki skrobi nierozpuszczalne w zimnej wodzie rozpuszczają sie z łatwością, jak to stwierdzono w licznych obserwacyach w roztworach t. z. środków wywołujących pęcznienie, jak np. wodorotlenków alkalicznych, chlorku wapniowego, magnezowego

lub cynkowego, jodku albo bromku potasu itd. Sposobu działania tych środków, o ile mi się zdaje, nie próbowano dotąd wyjaśnić, jakkolwiek powinien był wydawać się dziwnym fakt, że do wywołania pęcznienia gałeczek skrobi, które polega na przyciąganiu znacznej ilości wody, potrzebną jest pomoc związków chemicznych odznaczających się właśnie silnem przyciąganiem wobec wody. Gdy się zastanawiałem nad tem, w jaki sposób działają sole pobudzające pęcznienie, wydało mi się z góry wielce prawdopodobnem przypuszczenie, że wewnętrzna masa gałeczek skrobi ma zdolność silnego przyciągania wody i w zetknięciu z wodą pęcznieje i rozpuszcza się, a zewnętrzne warstwy nierozpuszczalne w zimnej wodzie utrudniają dostęp wody do środka gałeczek i przez to nie dopuszczają pęcznienia i rozpuszczenia. W takim razie wpływ środków pobudzających pęcznienie polegałby na rozpuszczeniu tych warstw obwodowych.

Chcąc sprawdzić, o ile powyższe przypuszczenie jest słuszne, badałem zachowanie się nienaruszonych gałeczek skrobi w stężonych roztworach chlorku wapniowego lub wodorotlenku sodowego. W badaniach tych wyszedłem z założenia, że wrazie odpowiednio wysokiej koncentracyi roztworu osłonki zewnętrzne, jeżeli istnieją, powinnyby się rozpuścić, a masa wewnętrzna, jeżeli jej zdolność przyciągania wody będzie słabszą, nie powinnaby pęcznieć wcale lub stosunkowo nieznacznie powiększać swoją objętość, natomiast barwa jej wobec jodu powinnaby być czyściejszą niebieską, bez fioletowego odcienia, zanim nastąpi zupełne odbarwienie.

Próba wykonana z chlorkiem wapniowym dała rezultat przewidywany. W próbie tej zabarwiono małą ilość mączki ziemniaczanej alkoholowym roztworem jodu. Gałeczki badane pod mikroskopem miały barwę fioletową z niebieskawym odcieniem; czysto niebiesko zabarwionych gałeczek nie było wcale. Po stwierdzeniu zabarwienia umieściłem obok szkiełka nakrywkowego suchą grudkę chlorku wapniowego i zwilżyłem ją lekko wodą. Rozpuszczający się chlorek wapniowy wnikał pod szkiełko nakrywkowe, tworząc pod niem roztwór o stężeniu wzrastającem od grudki rozpływającej się ku przeciwległemu brzegowi szkiełka. Po pewnym czasie widok pod mikroskopem był następujący:

a) Niewielka ilość ziarn drobniejszych, niezmienionych zachowała pierwotną fioletową barwę.

b) Znaczna ilość gałeczek nie napęczniałych zupełnie się odbarwiła.

c) Kilkanaście ziarn miało brzegi ostro popękane z promienisto ułożonemi, prostemi lub zygzakowatemi smugami, środek zdezorganizowany miał barwę wyraźnie niebieską, w oczach jaśniejącą. Spękane warstwy korowe stawały się coraz grubsze, bezbarwne, a środek po pewnym czasie przybrał barwę jasną fioletową.

d) Znaczna liczba gałeczek napęczniała, uległa dezorganizacyi i odbarwiła się w sposób bardzo różnorodny. U gałeczek znajdujących się dalej od miejsca, skąd dochodził chlorek wapniowy, warstwy zewnętrzne rozpuszczały się równo na całej powierzchni i barwa fioletowa masy wewnętrznej zmieniła się na niebieską. Ziarna te w oczach pęczniały, powiększały swą objętość, stawały się coraz jaśniej niebieskiemi, lecz barwę długo zachowywały. W innem miejscu spotykałem ziarna napęczniałe, spękane na brzegach, zabarwione jasno fioletowo, lecz zachowujące długo wyraźne kontury. Najcharakterystyczniej jednak zachowywały się gałeczki, gdy przez poruszenie szkiełka nakrywkowego zostały nagle wpędzone do stężonego roztworu chlorku wapniowego. Wówczas w oczach, nasamprzód z jednego, a zaraz potem z drugiego końca, zaczynała wypływać masa czysto niebieska, podczas gdy w środku gałeczek utrzymywała się przez jakiś czas barwa fioletowa, bardzo wyraźna i ciemna, niezawodnie z powodu że w ulegającej rozrzedzeniu, z powodu pęcznienia, substancyi słabiej są absorbowane promienie nadające nienaruszonym gałeczkom fioletowy odcień.

Po upływie godziny znaleziono na preparacie po stronie, gdzie koncentracya roztworu chlorku wapniowego była mniejsza, przeważnie bezbarwne napęczniałe gałeczki. Na brzegu przeciwległym widać było jeszcze ziarnka napęczniałe i zdezorganizowane ale blado niebiesko zabarwione. Pomiędzy niemi znajdowały się niektóre mało powiększone z wyraźnem uwarstwowaniem lub z fioletowym odcieniem. Prócz tego znaleziono dwie niewielkie gałeczki całe, o brzegu silnie fioletowo zabarwionym, które po poruszeniu popękały; wówczas z obu końców wypłynęły niebieskie masy i środek był jakiś czas zabarwiony ciemno fioletowo, potem jasno fioletowo, wreszcie wszystko przeszło w zdezorganizowaną masę niebieskiej barwy.

Spostrzeżenia powyżej opisane przekonały mię, że istotnie przypuszczenie wyjaśniające sposób działania środków pobudzających pęcznienie było słuszne, a zarazem, że w gałeczkach skrobi warstwa korowa nie dopuszcza pęcznienia w zimnej wodzie. Do tego samego wniosku doprowadziła obserwacya nad zachowaniem się skrobi w nasyconym ługu sodowym lub potasowym. Po wrzuceniu skrobi do kropli takiego ługu, wiele ziarn zachowuje przez czas dłuższy kształt, wielkość i uwarstwienie. Niektóre całe powiększają trochę swoją objętość, przyczem w środku powstaje otwór w oczach się powiększający. Inne znowu gałeczki tworzą na jednym końcu wypuklenia coraz się powiększające, widocznie z powodu rozpuszczania się warstwy zewnętrznej w jednem tylko miejscu. Po pewnym czasie w rozlanej masie takich gałeczek widać w środku nierozpuszczone jeszcze doszczętnie, zewnętrzne osłonki.

5. Rozkład gałeczek skrobiowych pod wpływem diastazy. Jak wiadomo z licznych spostrzeżeń, gałeczki skrobi,

czy to wydzielone z tkanek, czy też rozpuszczające się w organach rezerwowych nasion lub bulw podczas kiełkowania, zachowują się dosyć odpornie w obec wpływu enzym. Baraniecki [1]) wspomina np., że ziarnka skrobi ziemniaczanej lub ryżowej trzymane w roztworze diastazy pozostają przeważnie całemi dniami zupełnie niezmienione, a tylko niektóre już w ciągu pierwszej doby podlegają korrozyi, oraz, że warstwy wewnętrzne rozpuszczają się o wiele łatwiej niż zewnętrzne. Wedle Barranieckiego miałby u niektórych roślin (np. u fasoli) proces rozpuszczenia zaczynać się od wewnątrz i postępować ku obwodowi, u innych zaś (np. u ziemniaka, pszenicy, kasztana, hreczki) rozkład rozpoczyna się od obwodu i rozchodzi się ku środkowi kanalikami, bądź w kierunku promieni, bądź też koncentrycznymi. Bardziej szczegółowe badania Krabbego [2]) dowodzą również, że działanie diastazy na gałeczki skrobi nie jest bynajmniej tak nagłe i szybkie, jakby się można było tego spodziewać na podstawie znanego energicznego wpływu diastazy w odpowiednio wysokiej temperaturze na kleik skrobiowy. Jak to widać wyraźnie na licznych rysunkach Krabbego, enzyma diastatyczna właściwie nie rozpuszcza gałeczek, lecz się w nie wżera kanalikami powstającymi tu i ówdzie na obwodzie. Krabbemu nie udało się nawet nigdy spostrzedz, aby diastaza mogła, jak to sądził Baraniecki, wnikać do wnętrza gałeczek i stamtąd rozpoczynać działanie roztwarzające. Przeciwnie, zawsze można było widzieć powstające odrazu na obwodzie, ostro odgraniczone kanaliki, wydłużające się ku wnętrzu, podczas gdy substancya leżąca na zewnątrz kanalików pozostawała niezmieniona, jak o tem świadczyło przybieranie wobec jodu niebieskiego zabarwienia.

Sposób, w jaki gałeczki skrobi ulegają resorbcyi pod wpływem diastazy, jak również nadzwyczajna odporność niektórych gałeczek w obec tej enzymy, są zupełnie niezrozumiałe, jeżeli przyjmiemy, że są one złożone w całej masie z substancyi jednorodnej pod względem chemicznym. Nie znajdziemy również dostatecznego objaśnienia tych zjawisk w teoryi przyjętej przez wielu autorów o różnej gęstości warstw. Posługując się nawet tą teoryą, trudno byłoby np. wyjaśnić, dlaczego czynność diastazy zaczyna się na powierzchni w pewnych tylko miejscach, a nie na całym obwodzie. Natomiast przytoczone powyżej spostrzeżenia stają się odrazu zrozumiałemi, gdy przypuścimy, że gałeczki skrobi okryte są na powierzchni warstwą ulegającą rozkładowi przez diastazę o wiele trudniej niż warstwy zewnętrzne, lub też zupełnie nie podlegającą

---

[1]) Prof. Dr. I. Baranetzky. Die Stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Lipsk. 1878. str. 51 i nast.

[2]) G. Krabbe. Untersuchungen ueber das Diastaseferment unter specieller Berücksichtigung seiner Wirkung auf Starkekörner innerhalb der Pflanze. Pringsheim's Jahrbücher. T. 21. 1890. s. 520.

rozkładowi (np. u gałeczek wydzielonych z komórek). W takim razie dla wyjaśnienia znanych zjawisk korrozyjnych wystarczy przyjąć istnienie w warstwie obwodowej miejsc mniej odpornych lub niewidocznych spękań, przez które enzyma się dostaje i od których zaczyna wyżerać kanaliki znane z badań mikroskopowych. W zupełnej zgodzie z tem przypuszczeniem stałoby twierdzenie Krabbego, że otwór zewnętrzny, przez który wnika diastaza, zrazu jest bardzo niewielki, a rozszerza się dopiero po powiększeniu wewnętrznego wydrążenia gałeczki, jak również spostrzeżenie, że na odłamkach skrobi tworzących się z rozpadnięcia gałeczek podziurawionych licznymi kanalikami, diastaza działa od strony, która graniczyła w nierozpadniętej gałeczce z kanalikiem, a nie od strony obwodowej. Przyjmując różną chemiczną naturę warstwy zewnętrznej, można również łatwo objaśnić zauważone w badaniach mikroskopowych różnice w sposobie działania diastazy na gałeczki w organach budzących się do nowego życia i na gałeczki wydzielone z tkanek tem, że podczas wydzielania skrobi warstwa powierzchowna gałeczek zmienia się chemicznie, wskutek zetknięcia z wypływającym z porozdzieranych tkanek sokiem komórkowym. A wyraźną wskazówką, jakie to składniki soku biorą udział w tej przemianie, jest fakt nie ulegający wątpliwości, że skrobia garbowana opiera się działaniu diastazy.

Na te wszystkie okoliczności, które przemawiają bardzo stanowczo choćby za hypotezą Naegelego o budowie gałeczek skrobi z granulozy i cellulozy, Krabbe nie zwrócił uwagi i wyraża przekonanie, że gałeczki składają się całe z jednorodnej substancyi. Fakt zaś nawet, że diastaza tylko w pewnych miejscach na powierzchni się wżera, nie da się, wedle Krabbego wytłómaczyć różnicami w strukturze, gdyż ani zdolność załamywania światła, ani też zmiany, jakim gałeczki skrobi ulegają pod wpływem środków pobudzających pęcznienie, nie wskazują istnienia miejsc, które ze względu na odmienną strukturę mogłyby stawiać działaniu diastazy słabszy opór. Twierdzenie to Krabbego nie jest z prawdą zgodne, bo obserwacya pęczniejących gałeczek wskazuje wyraźnie istnienie pewnych różnic w budowie warstwy powierzchownej. Dosyć przypomnieć, że gałeczka pęczniejąca nie powiększa równomiernie swej objętości, lecz przybiera bardzo nieregularne kształty, takie właśnie, jakie musiałby przyjąć worek z błony nie jednakowo elastycznej w różnych miejscach rozdymany od wewnątrz. Zachowanie się gałeczek w stężonych roztworach wodorotlenków alkalicznych lub chlorku wapniowego (wypływanie pęczniejącej masy z pewnych miejsc) wskazuje również na niejednakową oporność warstwy zewnętrznej. A zresztą, gdyby nawet żadne zjawisko nie zdradzało żadnych różnic w budowie warstwy obwodowej, to nie

byłoby jeszcze wykluczone przez to istnienie pewnych różnic, które odczuwa słabiej działająca enzyma, a które są zupełnie obojętne dla środków działających energiczniej.

6. Rozpadanie się skrobi na luźne gałeczki. Skrobia zwilżona wodą zbija się w grudki z powodu, że mokra powierzchnia gałeczek jest lepka, po obeschnięciu rozpada się jednak znowu na wolne, sypkie gałeczki, z zachowaniem właściwej struktury. Fakt ten wskazuje bardzo wyraźnie, że gałeczki nie składają się w całej masie z jednorodnej materyi, lecz mają na powierzchni warstwę odmienną pod względem chemicznym. Gdyby tak nie było, należałoby się spodziewać, że skrobia zwilżona i ugnieciona rozpadnie się po przeschnięciu na nieregularne odłamki, podobnie jak pęka zasychający gęsty lep z rozgotowanej w wodzie skrobi. Skoro tak nie jest, musi widocznie lepka na mokro substancya warstw obwodowych po utracie wody stawać się kruchą, w każdym razie kruchszą niż materyał wewnętrzny. Przypuszczenie to zgadza się w zupełności ze spostrzeżeniem Mohla, że szkielety pozostające po wymacerowaniu gałeczek skrobi w ślinie są bardzo kruche. Zasługuje tu też na wzmiankę fakt, że po odparowaniu rozcieńczonego kleiku skrobiowego z niewielką ilością 1% roztworu taniny otrzymuje się rogowatą pozostałość twardą, dającą się skrobać na wiórki, nie rozpuszczającą się w alkoholu. A gałeczki skrobi zwilżone alkoholem są w dotknięciu suche, zaś rozmącone w alkoholu tworzą sypki nie zlepiający się osad, widocznie zatem mają na powierzchni substancyę w wodzie rozmiękkającą, a w alkoholu zupełnie nierozpuszczalną. Naturę zaś tej substancyi między innemi wskazuje fakt, że zaschnięty roztwór taniny tworzy kruchą, pękającą na drobne blaszki powłokę, która przy poruszaniu wydaje szelest podobny do tego, jaki się daje słyszeć przy przesypywaniu np. mączki ziemniaczanej.

7. Zachowanie się gałeczek przy rozgniataniu. Jeżeli skrobię zabarwioną jodem rozetrze się silnie na sucho, a następnie bada w wodzie pod mikroskopem, to widzi się, jak z popękanych gałeczek wypływa czysto niebieska substancya. Inaczej natomiast przedstawiają się gałeczki rozgniatane w wodzie przez ucisk objektywu na szkiełko nakrywkowe Wówczas podnosząc szybko tubus w górę, można dostrzedz wyraźnie nagłe ściąganie się rozgniecionej masy. Odłamki zachowują przytem kształty ostrokończyste, pęcznieją nieco, w większych spękaniach widać jakby małe wypuklenia, warstwowanie znika, ale do rozpłynięcia gałeczek nie dochodzi. O ile mi się zdaje, to odrębne zachowanie się przy rozgniataniu skrobi suchej i mokrej da się tem tylko wyjaśnić, że warstwa obwodowa gałeczek w zetknięciu z wodą staje się ciągliwą, elastyczniejszą, nawet po rozgnieceniu zachowuje swą ciągłość i nie dozwala rozpadnięcia się odłamków tworzących się

z wewnętrznej masy, a zarazem nie dopuszcza do środka wody, podobnie jak w gałeczkach nie naruszonych i przez to uniemożliwia ich pęcznienie. Być może nawet, że lepka masa pokrywająca gałeczki na zewnątrz wnika w spękania, otacza odłamki i spaja je. Jeżeli skrobia przed rozgniataniem w wodzie była zabarwiona jodem, to po rozgnieceniu nie widzi się znaczniejszej zmiany w zabarwieniu, co najwyżej daje się zauważyć barwa szaro - niebieska tam, gdzie szczątki leżą w grubszej warstwie, a odcień fioletowy w miejscach cieńszych. Niekiedy, jeżeli ziarnko skrobi zabarwionej jodem jasno niebiesko pęknie tak, że powstaną wyraźne rysy, można obserwować w miejscach, gdzie się znajdują pęknięcia, czerwone zabarwienie występujące wyraźnie na niebieskiem tle. To różne zabarwienie zdaje się wskazywać na brak pomiędzy odłamkami substancyi niebiesko się barwiącej, dzięki czemu warstwy barwiące się czerwono mogą zdradzać swoją obecność już nietylko nadawaniem gałeczkom fioletowego odcienia, lecz swoją właściwą barwą przybieraną w obecności jodu. W ten sam sposób, jak sądzę, można objaśnić spostrzeżenie zrobione jeszcze przez Sachsa [1]), że miejsca wyługowane w gałeczkach przez diastazę przybierają w wodnym roztworze jodu barwę miedziano-czerwoną, podczas gdy pozostała masa barwi się niebiesko. Wprawdzie ani Baraniecki ani też Krabbe tej różnicy w zabarwieniu nie spostrzegli, wedle wszelkiego jednak prawdopodobieństwa, tylko z powodu, że ilość jodu użyta do zabarwienia była niedostateczną. Wedle Krabbego [2]) zabarwienie niebieskie w obecności jodu rozciąga się tylko po brzegi kanalików, sam zaś kanalik jest bezbarwny. Ponieważ jednak kanaliki oglądane w przeżartych gałeczkach skrobi pod mikroskopem są nietylko z boków, lecz także z wierzchu i od spodu, otoczone substancyą skrobiową, gdyż inaczej nie byłyby kanalikami, widzianą pod mikroskopem ich bezbarwność można wyjaśnić chyba tem, że u warstw barwiących się czerwono nie mogło wystąpić zabarwienie, z powodu dodania zbyt małej ilości jodu, zaś cienka warstewka skrobi (granulozy) zamykająca kanalik od góry i od dołu, bardzo blado niebiesko zabarwiona mogła się wydawać bezbarwną w przechodzących promieniach silniejszego oświetlenia. Nie jest również wykluczoną absorbcya jodu w kanalikach wyżartych przez diastazę bez pojawienia się jakiejkolwiek barwy, wskutek której to absorbcyi jod zostaje odciągnięty od substancyi niebiesko się nim barwiącej. Zresztą dla wytłomaczenia sprzeczności spostrzeżeń różnych autorów może posłużyć i fakt, że w obecności wody jod przedewszystkiem ma tendencyę do barwienia gałeczek na niebiesko, barwy zaś inne łatwiej występują, gdy gałeczki tracą wodę.

---

[1]) Sachs. Vorlesungen ueber Pflanzenphysiologie. 2 wyd. str. 337.
[2]) Krabbe l. c. s. 528.

Rodzaj widocznego zabarwienia może być zatem w obec tego zależny także i od stopnia wilgotności preparatu.

Przyczyny barwienia się skrobi jodem.

Jako cechę charakterystyczną skrobi uważanej za jednorodny węglowodan, podaje się ogólnie barwienie się wobec jodu na niebiesko, zmiany zaś w barwieniu się jodem obserwowane w roztworach pod wpływem diastazy lub kwasów objaśnia się tem, że węglowodan barwiący się na niebiesko, przed ostatecznem przejściem w cukier, kolejno przemienia się w tak zwane dekstryny, które z jodem przyjmują barwę czerwoną, brunatną, żółtą, albo też wcale się nie barwią. Gdy w swoich badaniach zauważyłem, jakie zmiany w barwieniu się gałeczek i kleiku wywołuje obecność taniny, a w szczególności, gdy wydawało mi się bardzo prawdopodobnem, że gdy przypuszczalne istnienie na powierzchni gałeczek warstwy, przyjmującej wobec jodu barwę czerwoną, stoi w przyczynowym związku z osadzaniem się garbników, wiara w wyjaśnienie przyjęte powszechnie jako naukowy pewnik, że diastaza lub kwasy tworzą ze skrobi związki węglowodanowe, odmiennie barwiące się jodem musiała poważnie się zachwiać, a to tem więcej, gdy zarówno we własnych spostrzeżeniach, jak i w literaturze, łatwo mogłem zebrać dowody, że zdolność przyjmowania wobec jodu rozmaitych zabarwień jest własnością skrobi niezmienionej. Obserwacye nad zachowaniem się pod wpływem jodu, czy to kleiku, czy też nienaruszonych gałeczek bardzo wyraźnie i stanowczo to wskazują.

W gęstym kleiku skrobiowym, po dodaniu jodu, najprędzej barwi się niebiesko rozpływająca się, zdezorganizowana masa, części zaś nierozpuszczające się, mające postać jakby wypróżnionych worków barwią się trudniej i mają zwykle barwę wyraźnie fioletową Gdy kleik traci wodę wskutek podsychania, na tych fioletowych partyach znać przedewszystkiem zmianę barwy: miejsca fioletowe stają się wiśniowemi, czerwony odcień, jak to już wyżej przedstawiłem, występuje coraz wyraźniej, pojawia się również barwa miedziano-czerwona, pomarańczowa, brunatno-żółta; intensywność tych zabarwień zależy od ilości dodanego do kleiku jodu. Te same barwy uzyskują przewagę nad niebieską, gdy kleik dosyć suchy barwi się roztworem jodu w alkoholu. Odcienia zaś tych różnorodnych zabarwień są zupełnie identyczne z barwami, które się widzi, gdy się za pomocą jodu śledzi zmiany w kleiku skrobiowym pod wpływem diastazy. Wogóle można twierdzić, że u części łatwiej rozpuszczalnych istnieje skłonność do przyjmowania, wobec wody i niewielkiej ilości jodu, barwy niebieskiej, zaś części lepkie, trudniej

rozpuszczalne przybierają barwę czerwoną, brunatną lub żółtą dopiero wobec pewnego nadmiaru jodu, a barwę zachowują i w nieobecności wody.

Aby te różne zabarwienia skrobi obserwować, nie potrzeba jednak uciekać się koniecznie do przygotowania przez ogrzanie lepu, gdyż na gałeczkach nienaruszonych występują one tak samo wyraźnie, gdy się je traktuje jodem w pewnych warunkach, lub gdy zabarwione jodem w stanie mokrym podsychają. Jeżeli mianowicie zabarwimy gałeczki skrobi ziemniaczanej jodem na niebiesko i będziemy je obserwować pod mikroskopem podczas obsychania, zauważymy, że w miarę tego, jak wody ubywa, barwa gałeczek przyjmuje odcień fioletowy, potem stają się one brunatno-fioletowe, a niektóre czerwono-brunatne. Gdy zaś zabarwimy trochę skrobi na płytce porcelanowej nieco większą ilością jodu, tak że stanie się zupełnie czarną, zauważymy, że po jakimś czasie, po dostatecznem przeschnięciu, skrobia stanie się wyraźnie czerwoną i to zabarwienie zachowa bez zmiany przez dłuższy czas.

Obecność w niezmienionych gałeczkach skrobi ciał zachowujących się odmiennie wobec jodu wskazują również bardzo wyraźnie spostrzeżenia Naegelego[1]) nad barwieniem się skrobi jodem w obecności jodków magnowego, amonowego lub potasowego. Naegeli dodawał n. p. do kropli wody na szkiełku przedmiotowem węglan magnezowy, dosypywał małą ilość skrobi i wkładał do tej mieszaniny okruchy jodu. Badanie takiego preparatu pod mikroskopem wykazało znaczne różnice w zabarwieniu, zależnie od oddalenia gałeczek od rozpuszczającego się jodu. Gałeczki leżące najbliżej barwiły się żółto, a w razie intensywnego działania jodu brunatno-żółto, dalsze miały barwę złoto-żółtą i ognisto-czerwoną, w razie większej absorbcyi jodu brunatną i brunatno-czerwoną, potem następowały czysto czerwone, fioletowe, a wreszcie niebieskie. Podczas zasychania, barwy preparatu w różnych strefach zostają prawie niezmienione, tylko niebieska barwa staje się fioletową, fioletowa więcej czerwoną, a czerwona bardziej żółtą. Po zwilżeniu wodą gałeczki żółte stają się pomarańczowemi, potem czerwonemi, następnie fioletowemi, a wreszcie niebieskiemi; niebieską barwę przyjmują ostatecznie wszystkie gałeczki. Podczas ponownego podsychania następują te same zmiany w barwach w odwrotnym porządku. Taką samą przemianę barw, jak to już Naegeli zauważył, można obserwować, gdy się odbarwia skrobię zabarwioną jodem na niebiesko przez ogrzewanie lub przez płukanie alkoholem. Wówczas gałeczki, zanim się zupełnie odbarwią, stają się fioletowe, czerwone, brunatno-czerwone, brunatne, wreszcie nawet pomarańczowe, brunatno-żółte i żółte. Po dodaniu wody powraca zawsze barwa niebieska, a po

[1]) Część II. l. c. str. 296.

obeschnięciu znika i inne zabarwienia znowu się pojawiają i w zwykłej pokojowej ciepłocie długo utrzymują. Ponieważ te zmiany w barwach można na tych samych gałeczkach wywoływać dowolną ilość razy, wykluczone jest z góry przypuszczenie, że obecność jodków, ogrzewanie lub alkohol wywołują w skrobi jakiekolwiek zmiany chemiczne, podobne tym, jakie mają zachodzić przy t. z. hydrolizie skrobi. Zupełnie zatem słusznie twierdził Naegeli, że gałeczki zmieniają barwę nadaną jodem w stanie jeszcze wilgotnym z niebieskiej na fioletową, a w razie większej utraty wody z niebieskiej przez czerwoną na żółtą, nie ulegając przemianie chemicznej lub fizycznej. Ale trudno zgodzić się z wyjaśnieniem podanem przez Naegelego, że jod tworzy ze skrobią związki nietylko niebieskie, lecz także fioletowe, czerwone, pomarańczowe i żółte, wskutek zmiany swego położenia względem najmniejszych cząstek, podczas uchodzenia z gałeczek lub wrazie obecności w gałeczkach pewnych soli np. jodku magnezowego. Zjawiska bowiem tylko co opisane, jak mi się to już przed kilkunastu laty zdawało, można wyjaśnić w następujący sposób, daleko prostszy: Gałeczki skrobi nie są w całej swej masie chemicznie jednorodne, lecz zawierają w sobie różne związki przyjmujące w obec jodu rozmaite zabarwienia; w szczególności, pod względem składu chemicznego i barwienia jodem, wyróżniają się warstwy obwodowe gałeczek od masy wewnętrznej. Różnica w zachowywaniu się wobec jodu polega na tem, że warstwy wewnętrzne barwią się także w słabszych roztworach jodu, podczas gdy zabarwienie się warstw zewnętrznych następuje dopiero pod wpływem roztworu silniej stężonego. Zabarwienie masy wewnętrznej jest zaś możliwe tylko wówczas, gdy roztwór zawierający jod w rozpuszczeniu może przeniknąć do niej i gdy niema do jodu silniejszego powinowactwa, aniżeli substancya warstw wewnętrznych.

Przyjąwszy to wyjaśnienie, moglibyśmy łatwo wytłumaczyć, dlaczego w obecności jodków, zależnie od stężenia roztworu jodu, obserwuje się różne zabarwienie. Gałeczka pozostająca w stężonym roztworze jodku magnezowego, w którym dużo jodu może się rozpuścić, może się barwić żółto, brunatno lub czerwono, dlatego że w tych warunkach mogą się barwić warstwy zewnętrzne, zaś barwienie masy wewnętrznej jest uniemożliwione lub tylko utrudnione. Przy pewnem stężeniu roztworów występuje barwa fioletowa, świadcząca, że zabarwienie się masy wewnętrznej jest jeszcze modyfikowane barwą warstwy korowej gałeczek. Wreszcie czysta mniej lub więcej barwa niebieska pojawia się tam, gdzie barwa substancyi wewnętrznej przez zewnętrzne niezabarwione osłonki lub słabo zabarwione mało się zmienia.

Podczas wysychania jod ulatniający się zatrzymuje się w warstwie zewnętrznej, — dlatego barwa może przybierać odcień więcej fioletowy lub czerwony albo żółty. Jeżeli wysuszone gałeczki ró-

żnobarwne zaleje się wodą, to wszystkie przybierają barwę niebieską, z powodu, że z roztworu wodnego jod może łatwo wniknąć do środka gałeczek i korowe warstwy tam go ustępują. Podczas ponownego zasychania różnobarwność znowu wystąpi, gdyż jod powróci do warstw korowych i zależnie od ilości, w jakiej każda gałeczka go zawierała, nada odmienną barwę. Naturalnie zupełnie te same zmiany w barwieniu się jodem muszą być widoczne, jeżeli ciała odmiennie i trudniej się barwiące, znajdują się obok związku barwiącego się niebiesko i wewnątrz gałeczek.

Nadmienić tu należy, że dopuszczonemu w powyższem tłumaczeniu niebarwieniu się masy wewnętrznej w roztworach silnie jod przyciągających nie sprzeciwiają się wcale znane fakty, lecz przeciwnie popierają je. Tak np. łatwo się można przekonać, że dostatecznie stężony roztwór jodu w jodku potasowym zupełnie nie barwi gałeczek skrobiowych. To spostrzeżenie w pracy Naegelego jest już trafnie opisane. Prawdopodobnie jodek potasowy działa tu przez odciąganie wody, tak samo jak alkohol podczas odbarwiania skrobi niebiesko zabarwionej.

Poparcie zapatrywania tylko co wypowiedzianego widziałem już przed kilkunastu laty również w tem, że badając za pomocą jodu przebieg scukrzenia rozgotowanej skrobi, czy to pod wpływem diastazy, czy też pod wpływem kwasów, widzi się w cieczy zabarwienie identyczne z różnemi barwami, które w pewnych warunkach przybierają w obec jodu nienaruszone gałeczki. Są to barwy zasadnicze niebieska, czerwona i żółta i wszelkie kombinacye tych trzech barw, jak zabarwienie fioletowe, miedziano-czerwone, brunatno-fioletowe, brunatno czerwone, brunatno-żółte lub zielone. Prócz tego słuszność przypuszczeń wskazywały mi zrobione już wówczas spostrzeżenia nad zachowaniem się w obec jodu taniny. W dzienniczku zajęć laboratoryjnych z r. 1892 znajduję co do tego następującą notatkę:

Jeżeli do stężonego roztworu taniny włoży się kawałeczek jodu metalicznego, to jod nasamprzód szybko się rozpuszcza i w całej kropli rozchodzi, osobliwie gdy się zamiesza. Gdy alkohol zaczyna wysychać, zamiast jednolitej masy występuje substancya z drobnych ziarneczek złożona o świetnych błyszczących barwach: miejsca są złocisto-żółte, czerwono-pomarańczowe, ognisto-czerwone, wiśniowo-czerwone w różnych odcieniach. W pewnych miejscach występują barwy mieszane wskutek tego, że pewne grupki inaczej są zabarwione niż tło np. czerwone lub wiśniowe na złocistem tle, z żyłkami niebieskiemi, gdzieindziej drobne grupki różnobarwne tworzą świetną, jakby wzorzystą tkaninę. W kilku miejscach fioletowe ciemniejące plamy, zdaje się, pochodzą od nierozpuszczonych resztek jodu, pomiędzy barwami występuje żółta z zieloną pomieszana, po jednej stronie widać różowawe błyszczące igiełki, na paliowem tle, a tu i ówdzie

bryłki ogniste, czerwono-żółte lub pomarańczowe. W innem miejscu deseń prążkowany, pomarańczowe i żółte place na około otoczone pręgami ziarnistemi, naprzemian złocistemi i żółto-zielonemi, nie dosyć wyraźnej barwy. Są wiśniowe ciemne grupki poprzegradzane jaśniejszemi smużkami. Na trzeci dzień rano barwy wszystkie dobrze jeszcze były zachowane, może tylko czerwony kolor był mniej jaskrawy.

Silne załamywanie światła zauważone w tym przypadku było właściwością użytej taniny, a nie jodu, gdyż kropla czystego alkoholowego roztworu obserwowana pod mikroskopem bez szkiełka nakrywkowego tworzyła podczas zastygania plamę z błyszczącym, różowym brzegiem, a w niej pojawiały się silnie błyszczące agregaty, o barwie przeważnie jasnozielonej, fosforyzującej. Wspominając o tem zjawisku, muszę jednak nadmienić, że z bardzo czystą taniną, jaką miałem w pracowni w ostatnim roku (Mercka, pro analysi), pomimo licznych prób, nigdy nie otrzymałem takiego preparatu jak przed kilkunastu laty. Czysta tanina, zależnie od koncentracyi, zastygała albo na przeźroczystą masę, albo też ze skupieniami ziarnistemi lub agregatami różnej formy, które jednak wobec jodu błyszczały żółtem lub brunatno-żółtem zabarwieniem. Różnica w zachowaniu się taniny dobrze oczyszczonej i mniej czystej jest jednak, jak mi się zdaje, wskazówką, że różnobarwność taniny mniej czystej wobec jodu nie jest zjawiskiem czysto-fizycznem, wywołanem przez rozszczepianie promieni słonecznych, lecz że w tej taninie znajdowały się jakieś ciała barwiące się rozmaicie jodem. Dodać mi tu jeszcze wypada, że podczas obserwacyi błyszczącego, różowego brzegu na zaschniętej kropli roztworu taniny, stanęła mi zaraz w myśli wzmianka spotkana w pracy Krabbego [1], że plamki różowe, błyszczące, widoczne na powierzchni gałeczek rozpuszczających się pod wpływem diastazy, są kanalikami zagłębiającymi się z powierzchni w gałeczkę. O tem różowem zabarwieniu kanalików pisał już poprzednio Wigand [2].

Próby rozkładu gałeczek skrobi.

Doszedłszy na podstawie badań podjętych w różnym kierunku na gałeczkach skrobiowych do przekonania, że przynajmniej w warstwie zewnętrznej znajdują się związki garbnikowe, próbowałem już w r. 1892 oddzielić je od całej masy. W jednej z wykonanych podówczas prób przygotowałem 1% kleik, zalawszy 10 *g* skrobi ziemniaczanej, rozmąconej w małej ilości wody około litrem wody

---

[1]) Krabbe l. c. s. 524.

[2]) A. Wigand. Das Protoplasma als Fermentorganismus. Forsch. aus dem botan. Garten zu Marburg S. 116.

o temperaturze 70° C. Po upływie kilku godzin zlałem przez bibułę, nasamprzód zebrany na wierzchu przeźroczysty płyn, a następnie oddzielnie odcedziłem mętną ciecz zebraną na spodzie. Część mętnego osadu składającego się z workowatych osłonek, dosyć wyraźnie jeszcze zachowanych, pozostałą w zlewce zalałem wodorotlenkiem potasowym. Osad łatwo się rozpuszczał, szczególnie po ogrzaniu. Małą próbkę roztworu, po zakwaszeniu kwasem solnym, kłóciłem w probówce z eterem etylowym. Odlany eter przybierał z kroplą chlorku żelazowego barwę zielonawą, a po odparowaniu na szkiełku pozostawił trochę lepkiej masy przedstawiającej pod mikroskopem charakterystyczny obraz, jaki otrzymywałem zawsze podczas podsychania roczczynów zawierających garbniki. Ciecz wytrawioną eterem etylowym kłóciłem następnie z eterem octowym. Po odparowaniu eteru zlanego z wierzchu pozostała mała ilość płynu o ostrym zapachu; gdy zaś ten płyn zupełnie wysechł, znalazłem na drugi dzień na szkiełku osad z charakterystycznymi, błyszczącymi, ziarnistymi agregatami, przyciągającymi silnie smołowe barwiki, barwiącymi się np. błękitem metylowym niebiesko, a fioletem anilinowym Hansteina fioletowo-zielono.

Klarowny przesącz odlany po odstaniu się kleiku przygotowanego w sposób powyżej opisany, poddałem również badaniu po podparowaniu pewnej jego ilości. Z pozostałych kilkunastu cent. sześć. gęstej cieczy jednę kroplę zabarwiłem jodem na niebiesko. Po rozcieńczeniu wodą i zaschnięciu utworzyła ta kropla plamę niebieską z żółtym środkiem, co uważałem za wyraźną wskazówkę, że w gałeczkach musiały się znajdować związki odmiennie barwiące się jodem, które oddzieliły się od siebie podczas zasychania cieczy. Reszta gęstego płynu otrzymanego po podparowaniu zamieniła się po upływie 24 godzin na lepką galaretę białawej barwy, która w obecności alkoholu absolutnego barwiła się jodem trudno; po dodaniu większej ilości jodu znalazłem pod mikroskopem skupienia barwy wiśniowej lub żółtej; miejsc czarnych, pomimo użycia znacznej ilości jodu, prawie wcale nie było. Po dodaniu kropli wody wszystko, co było zabarwione wiśniowo, zniebieszczało w jednej chwili, żółte zaś skupienia zachowały swoją barwę. Czarne plamy wystąpiły i na mniejszych skupieniach, we większych zaś wszędzie przeważały czarne miejsca, w środku tylko przeświecała barwa fioletowa a na obwodzie niebieska. Po dodaniu większej ilości wody miejsca fioletowe poznikały, czarne powiększyły się, zaś żółte zachowały swoją barwę.

Badania zatem części nierozpuszczalnych gałeczek, jak i rozpuszczalnych, wskazywały na obecność w nich związków odrębnie zachowujących się w obec jodu i potwierdzały słuszność moich przypuszczeń. Dalszy dowód ich wiarogodności znalazłem w zauważonej przypadkowo zmianie, jakiej uległ w ciągu przechowania

kleik skrobiowy. W tym kleiku, wkrótce po przygotowaniu, osadziły się na spodzie części nierozpuszczalne, a u góry, w 1/3 wysokości, zebrał się, jak zwykle, przeźroczysty płyn, który po upływie dwóch dni silnie zmętniał, wskutek powstania obfitego białego osadu. Podczas badania pod mikroskopem mogło się wydać na pierwszy rzut oka, że w tym mętnym płynie znajduje się mnóstwo bakteryi. Drobne ziarnka były jednak nieruchome, traktowane zaś jodem barwiły się przeważnie fioletowo; trafiały się jednak również ziarenka zabarwione żółto lub brunatno. Podczas podsychania ziarnka niebieskie przybierały barwę brunatną. Po zagotowaniu zaś mętnej cieczy tworzył się roztwór tylko lekko opalizujący, który po wlaniu do alkoholu dał obfity, kłaczkowaty osad. Przed zagotowaniem płyn z jodem barwił się fioletowo, po zagotowaniu zaś niebiesko. Obecność zatem w kleiku ciał różnie barwiących się jodem nie mogła i tu podlegać wątpliwości.

Do wzmianki o zauważonem wypadkowo zmętnieniu przeźroczystego kleiku skrobiowego wypada mi tu jeszcze dodać opis zachowania się roztworu t. z. rozpuszczalnej skrobi, w obec taniny. Gdy do rozpuszczonej w zimnej wodzie, handlowej, rozpuszczalnej skrobi, zabarwionej jodem ciemno niebiesko dodawałem kilkanaście kropli roczynu taniny, barwa ciemno niebieska zmieniała się na jasno fioletową, a ciecz z przeźroczystej stawała się mleczną, z powodu powstania obfitego, kłaczkowatego osadu. Osad ten badany pod mikroskopem przedstawiał się jako masa ziarnista, barwiąca się w obec znaczniejszej ilości jodu brunatnawo, wiśniowo i czysto fioletowo. Przesącz zaś oddzielony od osadu, po dodaniu większej ilości jodu nabierał barwy fioletowej z czerwonawym odcieniem. Analogiczny wygląd i zachowanie się osadu otrzymanego pod wpływem taniny ze skrobi rozpuszczalnej i wydzielonego samoistnie z kleiku skrobiowego prowadzi naturalnie wprost do przypuszczenia, że w rozcieńczonym kleiku znajdowały się składniki rozpuszczalnej skrobi obok związków podobnych z natury do znajdujących się w taninie, a zauważone zmętnienie kleiku nastąpiło wskutek wzajemnego strącania się tych różnorodnych ciał, pod wpływem jakiejś zmiany warunków, zaszłej podczas przechowania.

W dalszym ciągu badań nad przypuszczalną obecnością w gałeczkach skrobi związków barwiących się w rozmaity sposób w obec jodu próbowałem, czy z rozcieńczonego, odsączonego kleiku skrobiowego, zabarwionego mocno jodem, nie można oddzielić części odmiennie się barwiących. W tym celu roztwór prawie czarny od jodu wykłócałem silnie z takimi rozpuszczalnikami, jak eterem etylowym, eterem octowym, alkoholem amylowym, eterem benzynowym, chloroformem itp. W tych próbach charakterystyczniejsze zmiany w barwie zauważyłem głównie w razie użycia eteru octowego i chloroformu, zatem uważam za właściwe przytoczyć tu spostrzeżenia

tylko co do wpływu tych trzech odczynników. Eter octowy po silnem skłóceniu tworzy ciecz mleczną o barwie bardzo słabo różowawej, z której eter powoli się wydzielał; po jakimś czasie na górze oddzieliła się warstwa eteru żółto zabarwionego, w pośrodku zebrał się płyn z zawiesiną blado wiśniową, a u spodu ciecz przeźroczysta blado różowa. Chloroform użyty w ilości równej objętości roztworu skrobi po pierwszem wykłóceniu wywołał rozjaśnienie barwy i po odstaniu był mętny, z powodu obecności białych kłaczków; po silnem skłóceniu wydzielił się na wierzchu niebieskawy roztwór trochę mętny, pod nim zebrała się milimetrowa warstewka osadu ciemno niebieskiego, a na spodzie zebrał się chloroform wiśniowo-liliowy (prawdopodobnie z powodu odciągnięcia części jodu), u góry spieniony. W razie użycia chloroformu w ilości o połowę mniejszej zebrał się na dole biały osad o objętości większej niż dodany chloroform, a na górze oddzieliła się niebieska ciecz trochę mętna. Eter etylowy wreszcie dodany w podwójnej objętości po wykłóceniu zbierał się na wierzchu bezbarwny, a płyn na dole miał zabarwienie słabo fioletowo różowe. Gdy kleik ze skrobi zmieszano z równą objętością eteru, oddzielił się od spodu roztwór przeźroczysty, barwy jasno wiśniowej, u góry zaś eter żółty. Gdy zaś niezabarwiony roztwór skrobi wykłócono pół na pół z eterem i po odciągnięciu eteru dodano kroplę jodu alkoholowego, powstało zabarwienie fioletowe, a w płynie podnosiły się ciemno żółte kropelki. Po wyparowaniu eteru zabarwienie zciemniało, ale odcień fioletowy utrzymał się.

Wstępne te próby wskazywały nietylko, że w skrobi są istotnie substancye różnie się barwiące w obec jodu, lecz również, że możliwem będzie te różne substancye od siebie oddzielić. Potwierdziły też one w pewnym stopniu słuszność przypuszczeń, jakie powziąłem co do chemicznej istoty gałeczek skrobi, ale nie można ich było uważać za stanowcze dowody. Przedewszystkiem nasuwała się jeszcze wątpliwość, czy te charakterystyczne, a tylko w niewielkiej ilości wydzielone ze skrobi ciała są istotnymi składnikami gałeczek, a nie przypadkowemi domieszkami. Dlatego też wolałem wstrzymać się na razie z ogłoszeniem nie wykończonych badań i czekać, aż zdobędę dowody stanowcze.

Na podstawie prób wstępnych doszedłem do przekonania, że do rozszczepienia gałeczek skrobi i oddzielenia związków barwiących się jodem powinnoby doprowadzić użycie odpowiednio stężonych wodzianów alkalicznych i odpowiednich rozpuszczalników. Nie sądziłem jednak z razu, aby cel dało się łatwo osięgnąć. Tymczasem pierwsza próba przekonała mię, że zadanie nie było zbyt trudne do rozwiązania.

Do pierwszej próby rozszczepienia wybrałem skrobię ziemniaczaną, ze względu, że stosunkowo najłatwiej można ją mieć w sta-

nie stosunkowo czystym. Pierwszym celem, do którego dążyłem, było rozpuszczenie warstwy zewnętrznej gałeczek bez naruszenia, o ile to możliwe, masy wewnętrznej. Na podstawie badań mikroskopowych najodpowiedniejszym środkiem do uzyskania tego skutku wydał mi się roztwór wodzianu sodowego, tak stężony, aby gałeczki w nim się nie rozpływały. Wsypana do takiego roztworu skrobia, w stosunkowo małej ilości, osiada na dnie, tak że można ług zlać z nad osadu. Gdy skrobi doda się więcej, można części nierozpuszczone szybciej oddzielić przez odsączenie na wacie szklanej. W ogóle traktowanie wodzianem powinno trwać możliwie najkrócej, aby powstało przez przyciąganie z powietrza dwutlenku węgla jak najmniej węglanu nierozpuszczalnego w alkoholu. Masa nierozpuszczalna oddzielona z roztworu wodzianu sodowego składa się z gałeczek zupełnie nie napęczniałych, w optycznym przekroju pod mikroskopem przedstawiających się w postaci przeważnie owalnych, grubych pierścieni, z niewielkim, podługowatym otworem w środku. Po dodaniu alkoholu te pierścienie dosyć silnie się kurczą, głównie wskutek ubytku substancyi rozpuszczalnej, a nie przez odciąganie wody, której gałeczki ze stężonego wodzianu nie mogą wiele pobrać, skoro nie pęcznieją. Gdy zatem traktowaną wodzianem skrobię wleje się do alkoholu, rozpuszcza się w nim wodzian sodowy, a także pewne składniki gałeczek. Z alkoholu, zarówno pierwszy raz dodanego i przez dekantacyę zlanego z ponad osadu nierozpuszczalnego, opadającego łatwo na dno, jak i z kilku następnych porcyi użytych do przepłukania tego osadu, po pewnym czasie samoistnie strąca się biała, kłaczkowata masa, a zbierający się po nad nią alkohol ma zielonawo żółtą barwę i z chlorkiem żelazowym daje dosyć słabe ale wyraźne barwne reakcye (zabarwienie żółte, brunatno-żółte i różowe). Co do natury osadów, to zależnie od szybkości postępowania i zmiany warunków, mogą one być różne. W pierwszej np. próbie otrzymałem nasamprzód osad złożony przeważnie z cienkich igiełek barwiących się z jodem żółto, z alkoholu zlanego z ponad tego osadu wydzielił się osad złożony po części z igiełek, po części zaś jakby z odtworzonych małych gałeczek barwiących się jodem brudno-fioletowo, szaro i czarno wobec wody, a na sucho miedziano-czerwono. Osad wreszcie wydzielony przez noc ze zlanego po raz trzeci alkoholu składał się wyłącznie prawie z takich owalnych, jakby gałeczek, mających pośrodku fałdzik lub otworek, przypominających wyglądem zewnętrznym opróżnione z cieczy delikatne pęcherzyki. Z alkoholu zlanego po strąceniu się tego trzeciego osadu już później prawie nic się nie wydzielało. W innej próbie, w której traktowanie wodzianem sodowym trwało trochę dłużej, wydzielanie się osadów z alkoholu rozpoczęło się prędzej, a w osadach tych znaczną domieszkę stanowił węglan sodowy. Gdy płyny odfiltrowywałem z nad two-

rzących się osadów, przesącze na nowo mętniały i gdy dosyć jeszcze wilgotne sączki trzymałem nad parami jodu, pierwszy zabarwił się żółto, drugi zaś przybrał barwę miedziano-czerwoną, jaka występuje u podsychających, ale jeszcze wilgotnych, nienaruszonych gałeczek skrobi, zabarwionych jodem. Barwy te na sączkach długo się utrzymywały, tak, że np. barwa żółta jeszcze po kilkunastu dniach była widoczną, miedziano zaś czerwona znikła trochę wcześniej. Gdy sączkom zabarwionym jodem, w stanie jeszcze wilgotnym przyglądałem się pod światło, znać było pomiędzy żółto lub czerwono zabarwionemi miejscami na bibule słabe, ale wyraźnie niebieskie zabarwienie, co wskazuje, że do alkoholu przeszła i mała ilość związku barwiącego się z jodem niebiesko. Osad zebrany w pewnej ilości na drugim sączku (przyjmujący w obec jodu barwę miedziano-czerwoną), po wyschnięciu, przedstawił się jako masa pulchna, barwy żółtawej, dająca z chlorkiem żelazowym bardzo wyraźną reakcyę na garbniki.

Główna jednak część skrobi traktowanej wodzianem sodowym w alkoholu się nie rozpuszcza. Po wypłukaniu tej nierozpuszczalnej substancyi alkoholem aż do stracenia alkalicznego odczynu, przyczem w ostatnich zlewach odchodzi alkohol zupełnie bezbarwny, i obeschnięciu z alkoholu, otrzymuje się masę ziarnistą, barwy prawie zupełnie białej, która w zetknięciu z małą ilością wody tworzy przeźroczystą zupełnie galaretę, a w większej ilości wody rozpływa się, tworząc płyn w razie znacznej nawet koncentracyi zupełnie przeźroczysty, nawet nie opalizujący. Po silniejszem wyschnięciu masa ta staje się trudniej rozpuszczalna, ale po dłuższem leżeniu w wodzie, lub też lekkiem ogrzaniu również zupełnie się rozpuszcza. Po dodaniu jodu do roztworu dosyć rozcieńczonego, otrzymuje się zabarwienie, zależnie od ilości dodanego jodu, niebieskie, ciemno niebieskie, a wreszcie czarne. Gdy płyn jest mocniej stężony, jod alkoholowy poczęści barwi płyn niebiesko, poczęści zaś wydziela niebieski lub czarny osad. Kawałeczek zaś metalicznego jodu włożony do gęstego roztworu nie rozpuszcza się zupełnie, lecz chciwie absorbuje coś z roztworu, mięknie przytem, powiększa objętość i zamienia się na ciemną masę, z której rozchodzą się niebieskie smugi.

Z zachowania się substancyi gałeczek skrobiowych nierozpuszczalnej w alkoholu wolno mi wnosić, że jest ona tą częścią składową, którą opisywał Naegeli, jako nie dającą się oddzielić od części nierozpuszczalnych i nazwał granulozą. Jest to także to, co różni badacze starali się rozmaitymi środkami otrzymać pod nazwą skrobi rozpuszczalnej, lecz z rezultatem mniej pomyślnym. W roztworach dosyć stężonych jest ta, że utrzymam nazwę daną przez Naegelego, granuloza, bardzo lepką a po podeschnięciu spaja tak

silnie nawet metale ze szkłem, że niepodobna siłą np. cienkiego drucika oderwać od przedmiotu szklanego.

Spostrzeżenia tylko co opisane wskazują zatem, że traktując skrobię odpowiednio stężonymi wodorotlenkami alkalicznymi i alkoholem można z substancyi gałeczek oddzielić:

1. części rozpuszczalne w wodorotlenkach, prawdopodobnie pochodzące głównie z warstwy obwodowej;

2. składniki rozpuszczalne w alkoholu, samoistnie strącające się następnie w postaci osadów nierozpuszczalnych w alkoholu;

3. związek w alkoholu rozpuszczalny, pozostający w roztworze po strąceniu się składników *sub 2)* wymienionych, tak podczas przechowania, jak i podczas zagęszczania przez parowanie tego roztworu;

4. ciała w alkoholu nierozpuszczalne, łatwo rozpuszczalne w wodzie (granuloza).

Doszedłszy do tego rezultatu, postawiłem sobie jako cel dalszej pracy zbadanie ściślejsze pod względem chemicznym tych różnych substancyi, niewątpliwie wchodzących w skład skrobi i otrzymanie ich, o ile to w ogóle możliwe, w stanie czystych związków. Praca w tym kierunku nie jest jeszcze wykończona. Na razie musiałem się ograniczyć do badań głównie mikrochemicznych. Na podstawie zebranych spostrzeżeń mogę już jednak co do chemicznej natury skrobi mieć ustalony pogląd.

Części gałeczek rozpuszczalne w wodorotlenku próbowałem przedewszystkiem oddzielić przez kłócenie z eterem. Po odparowaniu eteru pozostawała w małej ilości masa składająca się z błyszczących ziarenek, przyjmujących pod wpływem suchych par jodu barwę żółto-brunatną lub czerwoną i pochłaniających barwiki azotowe. O ile mi się zdaje, to co się z gałeczek rozpuszcza w stężonych roztworach wodorotlenków, pochodzi przeważnie z soku komórkowego; są to garbniki, które po zniszczeniu komórek, w celu wydzielenia skrobi, osiadają na powierzchni gałeczek. Jako też składnikowi raczej przypadkowemu, a nie istotnemu, gałeczek, poświęciłem w swoich badaniach najmniej czasu. Zaciekawiającem tylko bardzo wydało mi się spostrzeżenie, że wśród związków rozpuszczalnych w wodzianach alkalicznych znajduje się ciało zdradzające swą obecność pod wpływem, jak się zdaje, tlenu powietrza, ładną, czysto różową barwą. Ta sama barwa pojawia się na odsączonej skrobi z wodorotlenku sodowego, po wytrawieniu jej eterem etylowym i wystawieniu na działanie powietrza. A najwięcej zaciekawiło mię to, że na pleśniejących ziarnach wyłuskanego owsa, w innych doświadczeniach kiełkujących na bibule, widywałem zupełnie identyczne zabarwienie. Ponieważ przypuszczam, że pomiędzy pojawieniem się podczas pleśnienia nasion skrobiowych różowego zabarwienia, a istnieniem w gałeczkach skrobi ciała barwiącego się

na powietrzu tak samo różowo, istnieje ścisły związek, mam zamiar zbadaniem tej sprawy zająć się odzielnie.

Ze składników rozpuszczalnych w alkoholu zajęły mię w dotychczasowych badaniach głównie dwa, mianowicie wydzielający się w postaci delikatnych igiełek o jedwabistym połysku i w postaci wydłużonych tarczek. Najładniejsze igiełki udało mi się otrzymać po podparowaniu na powietrzu niewielkiej ilości alkoholu zlanego ze skrobi traktowanej stężonym wodorotlenkiem sodowym. Kształtem, wyglądem oraz zachowaniem w obec jodu i błękitu metylenowego te igiełki tak dalece podobne są do soli kwasu gallusowego, że ich identyczność wydaje mi się niewątpliwą, jakkolwiek nie zebrałem ich w tak znacznej ilości, aby tę identyczność można było stwierdzić i w badaniach chemicznych. O naturze garbnikowej tych igiełek świadczy także fakt, że osad samoistnie strącający się z alkoholowego roztworu skrobi rozpuszczony w wodzie, po dodaniu małej ilości chlorku żelazowego zielenieje, a z nieco większą ilością tworzy niebieskie kłaczki.

O wiele więcej interesującym co do formy, aniżeli igiełki wydał mi się jednak osad wydzielający się z alkoholu w postaci tarczek. Jak już wyżej wspomniałem, tarczki te przypominają wyglądem delikatne pęcherzyki pozbawione płynu, który je poprzednio wypełniał. Ten charakter tarczek występuje szczególnie wyraźnie, gdy osad rozmącony w niewielkiej ilości wody ogląda się pod mikroskopem w słabem powiększeniu bez szkiełka mikroskopowego tak, że owe tarczki mogą swobodnie pływać. Wówczas widać zupełnie dokładnie, że są to pofałdowane, bardzo delikatne błonki. Taka postać osadu wydała mi się bardzo niezwykłą, szukając jednak, w jaki sposób mogą tarczki tego kształtu z alkoholu się wydzielać, sądzę, że znalazłem wiarogodne wyjaśnienie. Wygląd osadu pod mikroskopem przypomniał mi mianowicie spostrzeżenie, że po skłóceniu rozgotowanej w wodzie i odsączonej skrobi ziemniaczanej z chloroformem powstają jakby przeźroczyste zupełnie perełki, większe, gdy się słabiej w probówce oba płyny wytrząsa, drobniejsze zaś, gdy kłóci się mocniej. Perełki te opadają na dno po przerwaniu kłócenia i tu po pewnym czasie tracą swój kulisty kształt, wskutek wzajemnego na siebie ucisku i przybierają postać bryłek graniastych. Już to zachowanie wskazuje, że są to kulki chloroformu obłonione substancyą wydzieloną z kleiku skrobiowego. Badanie zaś mikroskopowe w zupełności to potwierdza, bo kulki oglądane pod mikroskopem, pękając pod lekkim uciskiem, pozostawiają delikatne błonki z wyglądu podobne do worków pozostających po rozgotowaniu skrobi w wodzie.

Ten sposób wydzielania się chloroformu z rozcieńczonego kleiku skrobiowego, o ile mi się zdaje, wyjaśnia w zupełności formę osadu strącającego się z alkoholowego rozczynu oddzielonego ze skrobi po-

poprzedniem zalaniu jej wodorotlenkiem sodowym. Reszta ługu znajduje się bowiem w obec alkoholu w tym rozczynie w warunkach podobnych, jak chloroform w rozcieńczonym kleiku skrobiowym i tworzy także krople mikroskopowych wymiarów. Z koloidalnych substancyi w tych kroplach zawartych widocznie tworzy się na obwodzie, w miejscu zetknięcia (z alkoholem delikatna błonka, na razie zupełnie nie widzialna, bo całkiem bezbarwna i przeźroczysta, która po pęknięciu i skurczeniu wywołuje nasamprzód zmętnienie a następnie opada w postaci białego osadu. Ponieważ moje osady, złożone z mikroskopowych tarczek, tworzyły się w cieczach, składających się głównie z alkoholu, a ług z rozpuszczalnymi składnikami skrobi był w nich w mniejszej ilości, sądzę, że w postaci kropli w zawieszeniu znajdował się ług, a nie alkohol. A zbytecznem będzie chyba udowodnienie, że przyjmując w ogóle powstawanie w tych warunkach w kłóconych cieczach kropel, nie stoję bynajmniej w sprzeczności z teoryą koloidalnych roztworów. Wspomnieć mi tu jeszcze wypada, że tak nazwane sztuczne gałeczki skrobi, które uzyskali Rodewald i Kattein[1]) przez rozpuszczanie skrobi pszennej w roztworze jodu w jodku potasowym, ogrzanie do 130^0, oddzielenie przez dializę nadmiaru jodku potasowego a przez ogrzewanie jodu i powolne następnie oziębienie, prawdopodobnie powstały pod wpływem tych samych czynników.

O związku, czy też związkach, które po strąceniu się ostatecznem podczas destylacyi białych osadów, pozostają w roztworze alkoholu i nadają mu barwę zielonawo-żółtą, w czasie ogrzewania przechodzącą w szmaragdowo-zieloną, na razie jeszcze nie wiele mogę powiedzieć, bo otrzymałem je w ilości niedostatecznej do dokładniejszego zbadania. Z jodem nie daje, nawet silnie zagęszczony roztwór alkoholowy żadnego charakterystycznego zabarwienia, a reakcye z chlorkiem żelazowym zdają się wskazywać, że ma się tu do czynienia ze związkiem aromatycznym z grupy kwasów.

Więcej aniżeli wszystkie dotąd omawiane składniki wydzielone z gałeczek skrobi zajmowała mię naturalnie substancya nierozpuszczalna w alkoholu a rozpuszczalna w wodzie, owa granuloza Naegelego, jako główna część składowa gałeczek. W tej to substancyi zachowała się zdolność, charakterystyczna dla skrobi, przyjmowania wobec jodu niebieskiej barwy, podczas gdy w osadach rozpuszczających się w alkoholu i samodzielnie potem strącających, odsączonych, a następnie rozpuszczonych w wodzie można było widzieć pod mikroskopem tylko miejscami, na obwodzie pęczniejących tarczek blade, niebieskie smugi. Tymczasem wodny roztwór części w alkoholu nierozpuszczalnej, jak to już wyżej wspomniałem, po-

---

[1]) H. **Rodewald** i A. **Kattein**. Zeitsch. f. phys. Chemie. Bd. XXXIII. 1900. s. 579. cyt. w Czapka Biochemie der pflanzen. T. I. 1905. s. 313.

chłaniał znaczne ilości jodu, barwiąc się z początku niebiesko, potem czarno i wydzielając, wrazie nieco większego stężenia i obfitszej ilości jodu, czarno-niebieskie kłaczki. Gdy śledziłem tę nadzwyczaj silną, wprost gwałtowną, absorbcyę jodu, stanęły mi zaraz w pamięci spostrzeżenia z przed lat kilkunastu nad zachowaniem się roztworu, zawierającego skrobię w wodzie rozpuszczalną i taninę, w obec jodu. Jeżeli się bowiem dodaje do takiego roztworu kroplami jod rozpuszczony w alkoholu, to wskutek intenzywnej absorbcyi jodu widoczny jest w cieczy bardzo żywy ruch. Za pierwszemi kroplami jodu pojawia się przytem nasamprzód niebieska barwa, która jednak szybko znika, a natomiast pojawiają się kłaczki fioletowe, lub, w razie obfitszego dodatku jodu, czarne.

Roztwór mojej granulozy zachowywał się w obec jodu w sposób zupełnie analogiczny, zdradzając przez to obecność związków pod względem natury chemicznej pokrewnych z tymi, które znajdują się w taninie. Ponieważ zaś w razie stosunkowo nieznacznego dodatku jodu występowało czarne zabarwienie, wydało mi się niewątpliwem, że obok związku barwiącego się jodem niebiesko muszą się w tej granulozie znajdować związki absorbujące niebieskie promienie rozszczepionego światła, zatem przepuszczające prawdopodobnie część widma słonecznego z barwami dopełniającemi do barwy niebieskiej. W obec tego zająłem się wyszukaniem sposobu oddzielenia od siebie tych różnych związków.

Drogę prowadzącą do zamierzonego celu miałem już wskazaną opisanemi powyżej spostrzeżeniami nad segregacyą kleiku skrobiowego pod wpływem chloroformu i eteru octowego. Rozpuściwszy więc w wodzie nierozpuszczalną w alkoholu i wielokrotnie alkoholem na zimno wytrawioną pozostałość wydzieloną ze skrobi ziemniaczanej, dodałem do roztworu jodu alkoholowego aż do wystąpienia czarnego zabarwienia i roztwór ten wytrząsałem w probówce silnie z chloroformem. Chloroform po odstaniu wydzielał się tym razem na spodzie w postaci cieczy bezbarwnej (kropelki jak przy kłóceniu z kleikiem nie powstawały), a nad chloroformem zebrał się osad fioletowej barwy, utrzymujący się w zawieszeniu.

Chloroform ściągnięty od spodu zapomocą pipety pozostawił żółtawą pozostałość, przyjmującą w obec pary suchej jodu ciemniejszą, żółtą barwę. Zawiesinę zaś zebraną z ponad chloroformu, po wytrawieniu nasamprzód eterem naftowym, a następnie benzolem (przyczem do eteru nic nie przeszło, a do benzolu — prawie nic), wytrząsałem silnie z eterem octowym, zmieniając eter wielokrotnie i dodając za każdą zmianą kroplami jod rozpuszczony w alkoholu.

Skutek ostateczny wykłócenia da się mniej więcej określić w sposób następujący: na wierzchu zbierał się eter octowy żółto zabarwiony, z początku mętny i prawie bezbarwny w skutek obecności drobnych kłaczków, które powoli opadały, zbierając się na

spodniej warstwie płynu o niebieskiej barwie. Zanim przyszło do tej ostatecznej segregacyi, zbierała się na spodzie ciecz mętna z niebieską zawiesiną. Po odparowaniu do suchości na szkiełku zebranego eteru pozostawała masa żółto od jodu zabarwiona, w obec wody tracąca łatwo swe żółte zabarwienie, składającą się, jak się o tem przekonałem w badaniu mikroskopowem, z drobnych ziarenek. Ciekawszy zaś daleko widok dawała po zaschnięciu w małej czarce Petriego ciecz niebieska odstająca się w probówce na spodzie. W środku czarki zbierała się plama, zrazu czarna, a następnie jaskrawo czerwona, otaczała ją zwykle warstwa barwy fioletowej, potem następował pierścień bezbarwny, miejscami żółtawy, opasany szeroką obwódką barwy czystej, ciemno-niebieskiej, która znowu graniczyła z wązką obręczką, z początku czarną, a po silniejszem przeschnięciu jaskrawo-czerwoną, utworzoną na samym obwodzie dna, w kącie, na granicy z pionową, wewnętrzną ścianą czarki. W ten sposób można równocześnie obserwować te same trzy zabarwienia, które u nienaruszonych gałeczek występują jedno po drugiem, zależnie od warunków, w jakich barwienie jodem się odbywa. Jeżeli zaś do szklanej czareczki zleje się niebieską ciecz razem z resztą zebranego ponad nią, zabarwionego żółtawo eteru octowego, to na tym samym preparacie wszystkie trzy barwy w czystych odcieniach, obok siebie można długo obserwować, zanim jod się ulotni, co nieraz następuje dopiero po kilku dniach. Ta segregacya ciał barwiących się w różny sposób w obec jodu dowodzi wyraźnie, że nie tworzą one w gałeczkach skrobi jednolitego związku chemicznego, lecz są odrębnemi ciałami, rozdzielającemi się podczas zastygania ich roztworów wskutek niejednakowo silnego napięcia powierzchni. Związek barwiący się w obec jodu czerwono odznacza się widocznie największą lepkością, i ma napięcie powierzchni najsilniejsze, skoro zbiera się zawsze w środku czarki i w kącie na obwodzie dna. Jeżeli wytrawiona eterem reszta wodnego roztworu granulozy zabarwiona jodem na niebiesko zasycha w probówce, to również zawsze w samym środku tworzy się mała purpurowa okrągła plamka na tle szerokiej niebieskiej obwódki. Otrzymany rezultat starczy, jak sądzę, za dowód, że w gałeczce skrobi znajdują się związki, tak jak to z góry przypuszczałem, barwiące się jodem żółto, czerwono i niebiesko i że czarna barwa gałeczek pojawiająca się wrazie pobrania nieco większej ilości jodu pochodzi istotnie z równoczesnej absorbcyi przez te związki wszystkich promieni widma. Zupełnie pewną stała się dla mnie również obecność w skrobi związku wcale się jodem nie barwiącego.

Co do ilości związków dających z jodem barwne reakcye w gałeczkach skrobi, to jakkolwiek nie mogłem ich ważyć, bo nie wydzieliłem ich w stanie zupełnie czystym, mniemać mi wolno, że

ilość jest stosunkowo nieznaczna. Barwne reakcye związków organicznych występują, jak wiadomo, bardzo wyraźnie nawet w razie bardzo małych ich ilości. A gdy na oko oceniając, ilość substancyi barwiących się jodem wydawała się nawet dosyć obfitą, to z jednej strony mam powody do mniemania, że są one, podobnie jak tanina lub kwas gallusowy, gatunkowo bardzo lekkiemi, prócz tego zaś, jak sądzę, nie miałem ich, prócz może rozpuszczalnego w eterze octowym, barwiącym się jodem żółto, nigdy w stanie zupełnie czystym, lecz z powodu silnej przyczepności w zmieszaniu z częścią składową skrobi, która w obec jodu pozostaje bezbarwną. Co się zaś tyczy specyalnie skrobi ziemniaczanej, to przypuszczam na podstawie spostrzeżeń dotąd zebranych, że stosunkowo najmniej jest w jej granulozie związku barwiącego się jodem czerwono.

Przyczyny uwarstwienia i próby syntezy gałeczek skrobi.

Budowę warstwowaną gałeczek skrobi, złożonych mniej lub więcej wyraźnie z warstw silniej i słabiej łamiących światło, koncentrycznie naprzemian ułożonych próbowano wyjaśnić bądź wzrostem ich przez t. z. intussuscepcyę, bądź też przez okładanie, czyli apozycyę. Teorya pierwsza, której twórcą był Naegeli, w ostatnich latach straciła już w ogóle zwolenników i w nauce ustąpiła placu teoryi dopuszczającej wyłącznie lub przeważnie wzrost przez apozycyę, a opierającej się głównie na badaniach Schimpera i A. Meyera. Nie chcąc wdawać się tu szczegółowo w przedstawianie braków obu teoryi i niejasności, jaką się dla mnie zawsze odznaczały, zwrócę tylko uwagę na fakt, że badacze zajmujący się teoryą wzrostu gałeczek skrobi zbyt mało zwracali zawsze uwagi na występowanie warstwowanej budowy w naturze u takich ciał martwych, u których nie może być mowy ani o intussuscepcyi, ani też o apozycyi. Mam tu przedewszystkiem na myśli dwa zjawiska, które jeszcze podczas studenckich studyów zwróciły moją uwagę, mianowicie sposób zamarzania nieczystej wody i kule agatowe. Obserwując np. powierzchnię zamarzających kałuż, widzi się zwykle, jakby w olbrzymiem powiększeniu, obraz optycznego przekroju ładnie uwarstwowanej gałeczki skrobi. A na przekroju agatu widoczne są również warstwy współśrodkowe, ułożone podobnie jak w warstwowanych gałeczkach skrobi. W obu tych przypadkach budowy warstwowanej nie mogłem sobie wytłomaczyć w inny sposób, jak wydzielaniem się podczas zastygania części znajdujących się poprzednio w zawieszeniu lub w rozpuszczeniu. Gdy np. woda zamienia się na lód, następuje zawsze ta segregacya. Wydało mi się zatem zupełnie prawdopodobnem, że gdy woda zebrana w kałuży zaczyna marznąć od obwodu, na zewnątrz krzepnie czysta

woda a tuż obok zbierają się koncentrycznie ciała zawieszone. Podczas marznięcia dalszych partyi wody segregacya ta ustawicznie się powtarza i w ten sposób powstają naprzemian warstwy lodu czystego, przeźroczystego, tworząc na powierzchni kałuży znane uwarstwienie. Niezawodnie tak samo wytwarzają się warstwy w agacie wskutek tego, że podczas krzepnięcia rozpoczynającego się na powierzchni zbierają się we współśrodkowych cienkich warstewkach domieszki nadające w tych miejscach bezkształtnej krzemionce charakterystyczne zabarwienie. Wyjaśnienie to uwarstwienia obserwowanego na zamarzającej wodzie lub w agacie miałem na myśli już wtedy, gdy obecność w gałeczkach skrobi różnorodnych związków wydawała mi się dopiero prawdopodobną. Gdy zaś istnienie tych różnorodnych związków udało mi się stwierdzić, zająłem się zbadaniem, czy warstwowana budowa pospolita w gałeczkach skrobi nie jest również następstwem segregacyi różnych związków podczas krzepnięcia gałeczek. Badania w tym kierunku podjęte pozwoliły zebrać tyle przekonywujących dowodów, że przypuszczenie zamieniło się w pewność.

Wyobraziwszy sobie z góry, że ciała koloidalne, znajdując się w rozczynach z innymi związkami, nawet zdolnymi do krystalizacyi, muszą tworzyć po zastygnięciu masę z budową wewnętrzną warstwowaną, zająłem się przedewszystkiem obserwacyą zastygania roztworu rozpuszczalnej mojej skrobi, granulozy zmieszanego z małą ilością taniny rozpuszczonej w wodzie. Krople takiej mieszaniny, czy to mniejsze, czy też większe, umieszczone na płytkach szklanych po zaschnięciu przedstawiały zawsze jakby makroskopiczny obraz optycznego przekroju uwarstwowanej gałeczki skrobi. Zależnie od koncentracyi, szybkości podsychania, mniejszego lub większego spokoju, a niezawodnie także i mniejszej lub większej gładkości powierzchni płytki i innych nieuchwytnych czynników, warstwowanie było mniej lub więcej wyraźne. Warstwy jednak były zawsze widoczne, a na niektórych preparatach budowa zastygłej masy była łudząco podobna do pięknie warstwowanych gałeczek skrobi, jakie tylko u niektórych roślin np. Dioscorea, Canna się spotyka. Zastyganie takich kropli granulozy z taniną rozpoczyna się zawsze na obwodzie, a warstwowana struktura jest na pierwszym zaraz zaschniętym pierścieniu widoczna. Jeżeli kropla ma niewielkie rozmiary, warstwy układają się koncentrycznie i ostatnia resztka cieczy zastyga w samym środku. W razie zaś większych rozmiarów, gdy kropla na szkiełku się wydłuży, zastyganie rozpoczyna się po jednej stronie, a ostatnia kropla cieczy zbiera się i zastyga na ostatku, po drugiej stronie. Wówczas otrzymuje się po zastygnięciu makroskopiczny przekrój optyczny takich gałeczek o ekscentrycznem uwarstwowaniu, jaki się widzi pod mikroskopem u skrobi ziemniaka, muzy, kanny, banana i t. p. Jeżeli zaś obok

gęstej, zastygającej kropli umieści się ostrożnie drugą tak, aby się zetknęły ze sobą, lecz nie zlały, otrzymuje się gałeczki złożone o dwóch jąderkach.

W kroplach granulozy z taniną zastygających w taki sposób na płytkach szklanych nie zauważyłem nigdy obok uwarstwienia jakich śladów budowy promienistej. Odmiennie natomiast pod tym względem przedstawiały się zastygłe krople granulozy z kwasem gallusowym. Tu obok uwarstwienia najczęściej wyraźnie występował układ promienisty, tak że zastygłe krople cieczy przypominały bardzo optyczne przekroje gałeczek skrobi np. pszenicy, hreczki, sorga chińskiego i t. p. Ponieważ w takich gałeczkach z promienistą budową barwa w obec jodu przyjmowana ma odcień wyraźniej fioletowy lub jest wprost czerwoną, a kwas gallusowy z jodem barwi się czerwono, obecność w nich w obfitszej stosunkowo ilości tego właśnie garbnika wydaje mi się wielce prawdopodobną, a dowody mam nadzieję, że wkrótce uda mi się zebrać.

Gdy zaraz w pierwszych obserwacyach nad zastyganiem skrobi rozpuszczalnej z taniną sprawdziły się moje przypuszczenia co do przyczyny struktury warstwowanej gałeczek naturalnych, zająłem się zbadaniem, czy sama moja granuloza nie tworzy podczas zastygania warstw. Ponieważ i ten składnik skrobi nie jest jednorodnym związkiem lecz mieszaniną, segregacya podczas krzepnięcia wydawała mi się z góry niewątpliwą. W pierwszych próbach, dążąc do uzyskania gałeczek mniej lub więcej kulistych, umieszczałem na szkiełkach krople bardzo stężonego roztworu swojej granulozy. I te krople jednak rozpływały się na powierzchni płytki a po zaschnięciu tworzyły kółka ziarnistej, białej masy, otoczone na zewnątrz pierścieniem jakby zastygłej, zupełnie przeźroczystej galarety, przyjmującej wobec wilgotnego jodu niebieską barwę. Gdy natomiast podsychały krople granulozy mniej stężone, budowa warstwowana zaschniętej masy była zupełnie widoczna, a barwiąc je suchemi parami jodu, można obserwować bardzo wyraźnie zmieniające się naprzemian warstwy, jedne brunatno zabarwione, a drugie bezbarwne. Szczególnie ładne uwarstwienie można otrzymać, gdy niezbyt stężony roczyn granulozy trzyma się przez czas dłuższy w wąskiej zlewce. Wówczas na ścianach zlewki, w miarę podsychania cieczy i obniżania jej powierzchni, powstaje warstwowana obrączka złożona naprzemian z warstw przeźroczystych i nieprzeźroczystych i pod względem struktury zupełnie podobna do warstwowanych gałeczek skrobi.

Próby tylko co opisane dostarczyły mi dowodu na to, że podczas zastygania roztworów mieszanych tworzą się ciała stałe z warstwowaną budową. Rola garbników w tym procesie zestalania nie została jednak jeszcze przez nie stanowczo rozstrzygnięta. Chcąc pod tym względem usunąć wszelkie wątpliwości, badałem zestalanie

się roztworów ciał krystalizujących z taniną i miałem zawsze sposobność stwierdzić dążność tej substancyi do tworzenia warstwowanych skupień. Szczególnie udatnemi okazały się próby odnośne z błękitem metylenowym, który sam wydziela się z podsychających na powietrzu roztworów w postaci igiełek, zastygając zaś razem z niewielką ilością taniny tworzy na dnie czarek jednolitą powłokę z nadzwyczaj wyraźną, wprost piękną warstwowaną strukturą o metalicznym połysku, takim, jaki się widzi na miedzi świeżo zredukowanej jakimkolwiek aldehydowym związkiem.

Po stwierdzeniu udziału garbników w formowaniu się warstw w zestalających się ciałach, a zarazem po zbadaniu chemicznej istoty skrobi, wypadało naturalnie zastanowić się nad tem, w jaki sposób powstają gałeczki skrobi w tkankach roślinnych. Wnioski, do jakich doszedłem pod tym względem na podstawie zjawisk obserwowanych poza komórką roślinną, różnią się dosyć znacznie od dotychczasowych poglądów na tę sprawę.

Stwierdziwszy, że barwienie się jodem nie jest cechą skrobi jako jednolitego związku, lecz właściwością części składowych gałeczek, sądzę przedewszystkiem, że bynajmniej nie wszystko, co w tkankach roślinnych zdradza swą obecność po dodaniu jodu niebieską barwą jest skrobią Prawdopodobnem jest n. p., że w gałeczkach zieleni może zbierać się nietylko skrobia, lecz także i sam związek z jodem niebiesko się barwiący, w stanie czystym, bez węglowodanu (glukozy). Co się tyczy formy skrobi wytwarzającej się w liściach, to zdaje mi się, że chloroplastidy gromadzą skrobię bynajmniej nie w postaci ciała stałego z warstwowaną strukturą, lecz jako masę koloidalną płynną. Aby bowiem zmniejszyć osmotyczne ciśnienie glukozy, wystarcza domieszka ciał koloidalnych, a nie jest bynajmniej koniecznem zestalenie, które bądź co bądź utrudniałoby do pewnego stopnia rozpuszczenie i odprowadzenie skrobi z liści.

Uważając wobec tego gromadzenie skrobi stałej w liściach nietylko za zbyteczne, lecz wprost za niekorzystne, sądzę, że gałeczki właściwe, o budowie warstwowanej lub też promienistej tworzą się dopiero w komórkach, w których skrobia odgrywa rolę materyału rezerwowego. Tam gromadząca się skrobia nietylko musi zajmować możliwie mało miejsca, lecz równocześnie musi być zabezpieczona przed niepożądanym rozkładem (w bulwach i nasionach n. p. przed grzybami lub bakteryami). Ten cel, o ile mi się zdaje, osięgają rośliny przez silniejsze zagarbowanie gałeczek skrobi na obwodzie. Zanim to utrwalenie gałeczek przez zagarbowanie nastąpi, skrobia gromadzi się w leukoplastach w postaci płynnej, a po odciągnięciu wody zestala się w gałeczki o układzie warstwowanym lub promienistym. Zależnie od wielkości kropel skrobi (granulozy) i od tego, czy odciąganie wody odbywa się je-

dnostajnie na całym obwodzie, czy też głównie po jednej stronie, mogą powstawać gałeczki o koncentrycznem lub też ekscentrycznem uwarstwowaniu. Nie jest jednak wykluczone, że gałeczki o uwarstwieniu ekscentrycznem tworzą się w ten sposób, że na zastygłej, kulistej gałeczce od jednej strony zaczyna się gromadzić na nowo skrobia w stanie płynnym, która po zastygnięciu w warstwach od jednej strony przylegających zmienia pierwotne położenie środkowe jąderka na odśrodkowe, Apozycya substancyi stałej podczas formowania się gałeczek, wydaje mi się wykluczoną. gdyż w razie apozycyi te różnorodne związki, jakie wchodzą w skład gałeczek, nie mogłyby chyba zbierać się w warstwach tak równo wzajemnie od siebie odgraniczonych, jak to widać na gałeczkach oglądanych pod mikroskopem. Brak wszelkich nierówności i ta zupełna ciągłość granic między warstwami łamiącemi światło słabiej i silniej najwięcej przemawia za tem, że warstwy gałeczek tworzą się przez zastyganie płynnej masy o naturze koloidalnej, tak samo jak w kroplach granulozy lub roztworów zawierających taninę zasychających w moich próbach na płytkach szklanych. W gałeczkach skrobi o budowie promienistej, lub promienisto-warstwowanej układ ten cząsteczek wytwarza się poprostu pod wpływem odpowiednich garbników podczas zastygania.

Na poparcie tylko co wyrażonego poglądu mogę jeszcze przytoczyć zachowanie się gałeczek skrobi ziemniaczanej pod wpływem stężonego ługu oraz wewnętrzne wydrążenia, jakie się widzi w gałeczkach skrobi np. ryżu, kukurydzy, hreczki itp. Jak to już wyżej przedstawiłem, przekrój optyczny u gałeczek skrobi ziemniaczanej zalanych stężonym wodorotlenkiem przedstawia się w formie jakby grubej obręczy z podłużnym w środku otworem. W gałeczkach zaś skrobi ryżu, kukurydzy lub hreczki nienaruszonych widzieć można pod mikroskopem wyraźne, ciemne lub czarne wydrążenia okrągłe, wielokątne lub gwiazdkowate, wypełnione w suchych gałeczkach powietrzem

Zjawiska te nie dadzą się wyjaśnić, gdy przyjmiemy jako niewątpliwy wzrost gałeczek od środka. czy to przez intussuscepcyę, czy też przez apozycyę, natomiast stają się zupełnie zrozumiałemi, gdy uznamy, że gałeczki skrobi powstają przez krzepnięcie materyi w stanie ciekłym się gromadzącej. Tak samo tylko formowaniem podczas krzepnięcia można wyjaśnić budowę gałeczek u Saga (Sagus Rumphii[1]), które mają w części środkowej budowę promienistą, a w zewnętrznej warstwowaną. Taką formę miałem sposobność obserwować w zastygłych kroplach granulozy zmieszanych z małą ilością kwasu gallusowego.

Nie jest jednakże wykluczone, że zestalanie się w ten sposób

---

[1]) p. Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Tom I 1900, str. 603.

gałeczek skrobi, a właściwiej się wyrażając granulozy, odbywa się nietylko w plastidach, lecz i w protoplazmie, która również może chronić krople płynnej granulozy przed zmieszaniem z niepotrzebnemi obcemi ciałami. Takie zestalone gałeczki zachowują zdolność rozpuszczania się w wodzie, nie byłyby zatem materyałem rezerwowym dostatecznie trwałym. Trwałość, wedle wszelkiego prawdopodobieństwa, nadaje im roślina, jak to już wyżej wspomniałem, dopiero przez osadzenie na obwodzie odpowiednich garbników i wytworzenie warstwy obwodowej nierozpuszczalnej w wodzie. Temu garbowaniu na powierzchni mogą podlegać gałeczki każda oddzielnie i wtedy powstają gałeczki pojedyncze, bądź też, jak u ziarn skrobi złożonych, nierozpuszczalna warstwa zewnętrzna otacza po dwie lub trzy gałeczki zestalone. W tak pojętym procesie wykształcaniu się gałeczek skrobi, fizyologiczna rola rośliny ograniczałaby się do gromadzenia rozpuszczalnego materyału i zewnętrznego garbowania gałeczek. Samo zaś zestalanie byłoby zjawiskiem czysto fizycznem, wywołanem przez odciągnięcie wody. Jak mi się zdaje, pogląd tylko co wyłuszczony, nie stoi w sprzeczności z rezultatem badań mikrochemicznych. A nie potrzeba chyba szerzej udowadniać, że graniaste ziarnka skrobi, jakie istnieją np. w ziarnie kukurydzy i u innych roślin, pojedyncze lub złożone, mogą powstawać z drobnych gałeczek kulistych wskutek wzajemnego ich na siebie ucisku, gdy są po zestaleniu jeszcze miękkie.

Co się tyczy utrwalenia gałeczek skrobi przez osadzenie na obwodzie garbników, to dodać mi należy, że zagarbowanie fizyologiczne w komórkach rezerwowych, jak przypuszczam, różni się od zagarbowania, które następuje pod wpływem soku komórkowego po rozerwaniu tkanek. Jak wiadomo bowiem, skrobia wydzielona z komórek jest na powierzchni tak trudno dostępną dla wpływu diastazy, że trudno przypuścić, aby utrwalenie skrobi tak daleko idące mogło być korzystne dla rośliny. Gałeczki zatem skrobi odgrywające rolę materyału rezerwowego, niezawodnie muszą być mniej intenzywnie utrwalone, jak to zresztą wskazują stwierdzone badaniami różnice w zachowaniu się pod pod wpływem diastazy skrobi w komórkach i skrobi wydzielonej z tkanek roślinnych.

Istota przemiany skrobi na cukier.

Wedle poglądu przyjętego w chemii i w fizyologii przemiana skrobi na cukier, czy to pod wpływem kwasów, czy też pod wpływem enzym, jest procesem hydrolitycznym, podczas którego przed ostateczną zamianą skrobi na cukier, maltozę lub dekstrozę, powstają jako pośrednie produkty przemiany t. z. dekstryny. Zależnie od chwili, w której przerywa się przebieg stopniowego scukrzenia, jak również zależnie od wa-

runków, w jakich owe dekstryny wydziela się z roztworu, otrzymywano ciała różniące się własnościami fizycznemi i zachowaniem wobec jodu, wyodrębnione w chemii jako jednorodne związki węglowodanowe pod nazwą amylodekstryny, erythrodekstryny, achroodekstryny itp.

Do oznaczenia chwili, w której w roztworze kończy się jedna pośrednia zmiana, a zaczyna powstawać nowy węglowodan, służą barwne reakcye z jodem. Wychodzi się przytem z założenia, że z początku znajduje się w roztworze skrobia barwiąca się niebiesko, a dekstryny barwiące się czerwono, brunatno i żółto powstają kolejno ze skrobi jako całości. Doszedłszy do przekonania, że w gałeczkach skrobi niezmienionych znajdują się ciała przyjmujące wobec jodu barwę niebieską, czerwoną lub żółtą, musiałem stąd wywnioskować, że w roztworze otrzymanym po rozgotowaniu skrobi muszą się już te związki znajdować, a jeżeli nie dadzą się wykryć, to tylko dlatego, że w płynie niebieskim, barwa czerwona lub żółta nie może być widzialną. Dowód, że mój wniosek jest słuszny, widziałem przedewszystkiem w zmianie, jaka zachodzi w kleiku skrobiowym w miarę zwiększania ilości dodawanego jodu. Jak wiadomo, gdy się wpuści pierwszą małą kroplę, roztwór przybiera barwę wyraźnie niebieską, od następnych kropli barwa niebieska ciemnieje, ale zachowuje się wyraźnie, staje się tylko bardziej fioletową, a po dodaniu dalszych kropli, nawet gdy roztwór jodu był mocno rozcieńczony, kleik staje się zupełnie czarnym, nieprzeźroczystym. Zachowanie się kleiku jest zatem zupełnie identyczne z zachowaniem się nienaruszonych gałeczek i da się w ten sam sposób wyjaśnić. Gdy ilość jodu dodanego jest jeszcze nieznaczna, powstaje tylko zabarwienie niebieskie, dopóki powinowactwo związku dającego zabarwienie niebieskie się nie nasyci. W miarę zaś tego, jak ilość dodawanego jodu wzrasta, przyciągają go ciała barwiące się czerwono i żółto, a z chwilą gdy intenzywność tych zabarwień dostatecznie wzrośnie, ciecz musi stawać się coraz więcej nieprzeźroczystą, a w końcu wydawać czarną z powodu absorbcyi wszystkich promieni widma.

Przyjąwszy istnienie niebieskiego, czerwonego i żółtego zabarwienia w obec jodu w roztworze skrobi, możemy łatwo objaśnić zmiany obserwowane podczas scukrzania. Trzeba tylko przypuścić, że wpływ enzym, czy też kwasów polega na stopniowem usuwaniu tych związków w różny sposób się barwiących jodem i uwalnianiu przez to cukru, który gotowy znajduje się w gałeczkach skrobi. W takim razie zniknięcie ciała barwiącego się niebiesko umożliwia wystąpienie wyraźne barwy czerwonej, gdy dodatek jodu będzie nieznaczny, a brunatnej, gdy będzie większy. Tak samo po zniknięciu ciała barwiącego się czerwono, jod dodawany wywoła zabarwienie już tylko czysto żółte.

Pogląd tylko co wyrażony tak dalece odbiega od pojęć uchodzących dotychczas powszechnie za naukowe pewniki, że jakkolwiek wielu autorów zachowywało się z pewną rezerwą w obec ogłaszanych w pracach chemicznych zadziwiających metamorfoz, jakim miała ulegać skrobia przed ostatecznem przejściem w cukier, wymaga niezawodnie na poparcie wiarogodności silnych dowodów, pomimo że wyjaśnia wiele stron procesu scukrzenia skrobi dotychczas zupełnie ciemnych. O ile jednak sądzę, udało mi się już zebrać materyał dowodowy wystarczający, i to nie tylko w drodze opisanych poprzednio badań mikroskopowych, lecz również i w zauważonych zjawiskach chemicznych.

Za jeden z takich dowodów uważam spostrzeżone przed kilkunastu jeszcze laty zmiany w kleiku skrobiowym pod wpływem proszku ze skóry używanego do oznaczeń garbników. Roztwór skrobi zabarwiony jodem na niebiesko trzymany przez dwa dni z proszkiem skórzanym odbarwił się; przed zupełnem odbarwieniem barwa niebieska przeszła w fioletową a na ostatku opadły niebieskawo fioletowe kłaczki. Odsączony od nich bezbarwny płyn z jodem się nie barwił i redukował alkaliczny roztwór miedzi. Proszek skórzany zachowywał się zatem tak jak enzyma. Nie mogę bowiem przypuścić, że zauważona zmiana nastąpiła pod wpływem rozwoju jakich bakteryi, gdyż czysty kleik tego samego stężenia nie ulegał zmianie w tak krótkim czasie, a obecność jodu musiała bądź co bądź powstrzymywać rozwój bakteryi i grzybów.

Silniejszym jeszcze, jak sądzę, dowodem jest wydzielanie się podczas scukrzenia skrobi kwasami lotnego związku o charakterystycznym zapachu. Ten fakt zwrócił moją uwagę już kilkanaście lat temu. W badaniu przedwstępnem nad naturą tego związku poddałem dosyć gęsty kleik skrobiowy zaprawiony kwasem siarkowym destylacyi i otrzymałem destylat o charakterystycznej woni, który jod zdawał się w pewnej ilości chłonąć bez barwienia się. Nadmienić tu mi przytem wypada, że po godzinnej destylacyi, gdy kleik był rozpuszczony, z jodem się nie barwił i redukował alkaliczny roztwór miedzi, pozostały w nim jeszcze białe kłaczki osiadające na dnie, których dokładniej wówczas nie badałem. Jak przypuszczam, były to resztki znajdujących się w zewnętrznych cząstkach gałeczek związków organicznych rozkładających się trudno kwasem siarkowym.

Uważając powyższe spostrzeżenia za bardzo ważne, po rozszczepieniu za pomocą wodzianów alkalicznych i alkoholu skrobi, nie omieszkałem badać zachowania się w obec kwasu zarówno składników rozpuszczalnych w alkoholu i samoistnie potem się strącających, jak i składników nierozpuszczalnych. Co do pierwszych zauważyłem, że podczas ogrzewania z kwasem siarkowym wydzielają słabą woń podobną do tej, jaką się czuje podczas ogrzewania

z tymże kwasem garbników. Po dłuższem ogrzewaniu pozostały płyn redukował słabo alkaliczny roztwór miedzi, O wiele silniejszy natomiast zapach, ten sam, który występuje podczas scukrzenia kleiku skrobiowego, pojawia się w czasie ogrzewania z kwasem siarkowym składników skrobi nierozpuszczalnych w alkoholu, a rozpuszczalnych w wodzie (granulozy). Woń ta charakterystyczna przypomina zupełnie odór wydzielany przez pluskwiaki, a w szczególności przez pluskwiaki żyjące na liściach i owocach, np. na malinach. Ponieważ w granulozie znajdują się niewątpliwie związki barwiące się wobec jodu niebiesko, czerwono i żółto, a żadnego z tych związków w większej ilości w stanie czystym nie otrzymałem, nie mogę stanowczo osądzić, który z tych związków pod wpływem kwasu siarkowego zamienia się na ciało lotne o tej charakterystycznej woni. Wedle wszelkiego prawdopodobieństwa będzie to jednak substancya barwiąca się z jodem niebiesko, gdyż zauważyłem, że dopóki podczas ogrzewania z kwasem siarkowym woń ta się wydziela, roztwór zachowuje zdolność przyjmowania w obec jodu barwy niebieskiej, traci zaś tę zdolność z chwilą, gdy owa woń przestaje się wydzielać. Wówczas jednak zwykle dodatek jodu nie wywołuje już żadnego zabarwienia.

Wobec tych spostrzeżeń nie mogę wątpić, że podczas procesu scukrzenia skrobi zachodzi jakaś chemiczna przemiana związków aromatycznych, nielotnych i bez zapachu, na lotne i że samo scukrzenie pozostaje z tą przemianą w związku przyczynowym. Przyjąwszy t. z. hydrolizę skrobi jako fakt nie ulegający wątpliwości, nie moglibyśmy wyjaśnić żadną miarą opisanych wyżej zjawisk, jakie występują podczas ogrzewania skrobi z kwasem siarkowym.

Wiarę w kolejne przechodzenie skrobi barwiącej się jodem niebiesko pod wpływem hydrolizy w dekstryny, przyjmujące w obec jodu różne barwy lub wcale się z jodem nie barwiące, zachwiać we mnie musiało bardzo silnie spostrzeżenie, że nawet po dłuższem gotowaniu kleiku skrobiowego z kwasem siarkowym wobec dodatku jodu, gdy się ciecz oziębia, pojawia się nasamprzód słaba barwa niebieska, która szybko znika, ustępując miejsca innemu zabarwieniu, zależnie od długości ogrzewania, żółtemu lub brunatnemu. A gdy powiodło mi się stwierdzić, że barwienie się w obec jodu niebiesko, czerwono i żółto, lub bezbarwność w obec jodu są cechami składników znajdujących się w skrobi zupełnie niezmienionej, pogląd, że zdolność przyjmowania zabarwienia odmiennego niż niebieskie wytwarza się dopiero w skutek przemiany skrobi jako jednorodnego związku chemicznego pod wpływem diastazy, lub kwasów, nie da się już żadną miarą utrzymać.

O obecności w skrobi związków, które z jodem barwią się niebiesko, czerwono i żółto przekonały mię opisane wyżej obserwacye nad gałeczkami i nad zachowaniem się granulozy zabarwio-

nej jodem w obec estru octowego. Ponieważ jednak granuloza była materyałem oddzielonym z gałeczek przez traktowanie stężonym wodorotlenkiem alkalicznym, aby wykluczyć podejrzenie, że związki barwiące się żółto i czerwono powstały dopiero pod wpływem wodorotlenku, a w skrobi się bynajmniej nie znajdowały, uważałem za właściwe powtórzyć te same badania co na granulozie, na skrobi rozgotowanej w wodzie. Badania te doprowadziły do zupełnie tego samego rezultatu. Z kleiku skrobiowego odsączonego i zabarwionego jodem na ciemno niebiesko, podczas wykłócenia eter octowy zabierał związek barwiący się żółto, u dołu zaś wydzielał się płyn barwy czystej niebieskiej. Gdy zaś po wielokrotnem wykłóceniu i zlaniu estru, pozostały płyn zlewałem na czarkę, można było widzieć przez czas jakiś, zanim reszta estru wyparowała, pływające w kilku miejscach w niebieskiej cieczy krople czysto czerwonej barwy. Po wyparowaniu eteru octowego krople te znikły, lecz gdy ciecz na czarce zupełnie wyschła, pojawiła się znowu na brzegu dna obrączka czerwona, a w środku plama czerwona. W tej plamie znajdowały się zawsze drobne kryształki bezbarwne w postaci igiełek luźnych lub połączonych w agregaty. Badania dokładniejsze nad naturą tych igiełek krystalicznych są w toku. Obecnie już wolno mi jednak powiedzieć, że są one zupełnie podobne do kryształów, jakie się tworzyły w kroplach zaschciętych roztworu handlowej (zatem nie zupełnie czystej) dekstrozy.

Jak się zatem przekonałem, jod w obecnośai estru octowego okazał się znakomitym środkiem do oddzielania różnie barwiących się składników gałeczek skrobi od nie barwiących się. Działanie to segregujące jodu objaśnić sobie mogę tylko w ten sposób, że wskutek chciwego łączenia się z jodem zatraca się u ciał jodem barwiących się ta wielka przyczepność fizyczna, jaką się te ciała odznaczają. W obec nadzwyczaj silnej absorbcyi i znacznej ilości pochłanianego jodu, nie przypuszczam, aby jod z zabarwianymi przez siebie związkami tworzył związki chemiczne o stałym składzie, tak samo, jak na podstawie licznych spostrzeżeń wydaje mi się nieprawdopodobnem, aby związki pochłaniające jod były w gałeczkach skrobi chemicznie połączone z substancyą zupełnie się nie barwiącą (węglowodanem). Przeciwko temu ostatniemu przypuszczeniu przemawia między innemi fakt, że gdy po zaschnięciu w wąskiej zlewce granulozy rozpuszczonej w wodzie, naleje się niewielką ilość wody i zlaną po krótkim czasie ciecz, barwiącą się z jodem niebiesko, ogrzewa się z kwasem siarkowym, wydziela się wspomniany wyżej charakterystyczny zapach, zdolność barwienia się w obec jodu znika, a nawet po najdłuższem ogrzewaniu ciecz nie nabiera zdolności redukowania alkalicznego roztworu miedzi. Należałoby stąd wnosić, że ciało barwiące się w obec jodu niebiesko ma dążność do gromadzenia się podczas zastygania na powierz-

chni, a wniosek ten znajduje potwierdzenie we wszystkich badaniach mikroskopowych.

Chcąc wszystkie własne spostrzeżenia nad naturą chemiczną i budową gałeczek skrobi wyjaśnić, uznając hydrolityczną naturę procesu scukrzania skrobi za fakt, tak stwierdzony, że nie może ulegać najmniejszej wątpliwości, musiałbym chyba przyjąć, że część rozpuszczalna skrobi jest mieszaniną kilku odrębnych węglowodanów (dekstryn), które przez hydrolizę zamieniają się na cukier. Z takiem przypuszczeniem nie stałyby jednak w zgodzie liczne moje obserwacye nad zachowaniem się garbników w obec węglowodanów, jak również w obec takiego przypuszczenia nie znalazłbym wiarogodnego wyjaśnienia budowy warstwowanej lub promienistej gałeczek skrobi. Zaznaczyć mi tu również wypada, że przyjmując istnienie w gałeczkach skrobi kilku odrębnych związków węglowodanowych, nie potrafiłbym nic powiedzieć o ich znaczeniu fizyologicznem. Natomiast do uznania skrobi za materyał plastyczny, składający się z substancyi węglowodanowej z jednej strony, a z pewnych garbników z drugiej strony, zatem za rodzaj glukozydowej mieszaniny skłaniają mię badania nad znaczeniem garbników w życiu roślin, które mam nadzieję wkrótce ogłosić. Co do zmiany skrobi na cukier to podnieść jeszcze wypada, że różnica stwierdzona w składzie elementarnym skrobi i cukru, na podstawie której uznano scukrzenie za proces hydrolityczny, da się zupełnie wyjaśnić różnicą w składzie chemicznym glukozy i tych związków garbnikowych, których zniszczenie lub oddzielenie, wedle mego zapatrywania, jest potrzebne, aby skrobia zamieniła się na cukier.

Wyjaśnienie ścisłe tej ważnej sprawy pozostawiam jeszcze do dalszych badań. Tu tylko jeszcze uważam za właściwe podnieść, że w sposobie działania podczas scukrzenia skrobi kwasów i enzym, dopatruję się już obecnie zasadniczej różnicy. Podczas ogrzewania z kwasami ciała nadające skrobi zdolność barwienia się w obec jodu ulegają zniszczeniu, rozkładowi. Natomiast działanie enzym musi niezawodnie polegać na oddzielaniu tych samych związków, gdyż mam poważne dane do wniosku, że te związki są roślinie niezbędnie potrzebne do budowy tkanek.

Zebranie wniosków.

W przedstawieniu rezultatów, do jakich doszedłem w badaniach nad chemiczną istotą skrobi uwzględniałem głównie spostrzeżenia odnoszące się do skrobi ziemniaczanej, aby nie wprowadzać zbyt wielu zbytecznych szczegółów. Oprócz skrobi ziemniaczanej przedmiotem moich badań była również skrobia innych roślin.

a w szczególności skrobia z pszenicy, ryżu i sorga chińskiego. Zupełna zgodność obserwowanych faktów upoważnia mię do następujących wniosków.

1) Skrobia gromadząca się w roślinach w postaci gałeczek nie jest jednorodnym związkiem chemicznym, lecz mieszaniną natury koloidalnej, wedle wszelkiego prawdopodobieństwa, cukru redukującego ze związkami aromatycznymi o charakterze garbników, a zatem rodzajem glukozydu.

2) Skrobia znajdująca się w chloroplastach, w leukoplastach, w treści komórkowej, wreszcie w gałeczkach wydzielonych z komórek roślinnych może się różnić pod względem składu chemicznego, w szczególności warstwy obwodowej.

3) Skrobia barwi się w obec jodu dzięki obecności związków aromatycznych, z których jeden przybiera po absorbcyi jodu barwę niebieską, drugi czerwoną, trzeci zaś żółtą.

4) Warstwowanie gałeczek jest następstwem oddzielenia się, podczas zastygania ciekłej mieszaniny cząsteczek właściwego węglowodanu od koloidalnej masy garbników i zbierania się w osobnych, naprzemian się zmieniających warstwach. Powstawanie takiej budowy, podobnie jak i budowy promienistej, jest zjawiskiem fizycznem, a nie fizyologicznem.

5) Skrobia t. z. czerwona, znajdowana w sorgu kleistem i u innych roślin jest co do istoty chemicznej podobna do skrobi zwykłej, a wyróżnia się większą ilością związków garbujących, barwiących się jodem czerwono.

6) Przemiana skrobi na cukier nie jest procesem hydrolitycznym lecz polega na uwolnieniu cukru od związków aromatycznych, barwiących się i nie barwiących w obec jodu. Kwas scukrza skrobię przez rozkład tych związków, diastaza zaś prawdopodobnie przez oddzielenie.

7) Dekstryny otrzymywane przez strącanie alkoholem nie są, podobnie jak skrobia, jednorodnymi związkami węglowodanowymi, a od skrobi wyróżniają się brakiem związku barwiącego się jodem niebiesko, lub też w ogóle brakiem związku przyjmującego w obec jodu jakąkolwiek barwę.

Rezultaty ogłoszone w tej pracy, które doprowadziły mię do wniosków powyżej zestawionych, stanowią tylko część moich badań, obejmujących daleko szerszy zakres, a jeszcze nie wykończonych we wszystkich szczegółach. W tych dalszych badaniach postawiłem sobie za zadanie wyjaśnienie, jakie znaczenie fizyologiczne mają ciała wykryte w skrobi, z drugiej zaś strony zbadanie istoty chemicznej innych ciał pokrewnych ze skrobią.

W pierwszym kierunku badania moje posunęły się tak daleko, że ważne znaczenie, jakie mają garbniki w budowie ciała

rośliny nie podlegają już dla mnie wątpliwości, co zaś do badań nad innymi węglowodanami, to na podstawie wstępnych obserwacyi mikrochemicznych wolno mi już dziś twierdzić, że błonnik, inulina i glykogen, nie są ciałami jednorodnemi lecz mieszaninami kolo-idalnemi tego samego rodzaju co skrobia. Szczegółowe rezultaty badań, będących w toku, mam nadzieję, będę mógł wkrótce ogłosić.

